



# TENUE SOUS IRRADIATION DE SUPERMIROIRS POUR GUIDES DE NEUTRONS

Kalyana N'Guy-Maréchal

► To cite this version:

Kalyana N'Guy-Maréchal. TENUE SOUS IRRADIATION DE SUPERMIROIRS POUR GUIDES DE NEUTRONS. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1997. Français. <tel-00229746>

**HAL Id: tel-00229746**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00229746>**

Submitted on 31 Jan 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : **Métallurgie et Matériaux**

présentée pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI

par

***Kalyana N'Guy- Maréchal***

Sujet

**TENUE SOUS IRRADIATION DE SUPERMIROIRS  
POUR GUIDES DE NEUTRONS**

Soutenue le 16 Octobre 1997 devant la Commission d'Examen :

Madame	C. Servant	Laboratoire de Métallurgie Structurale, Faculté d'Orsay	<i>Président</i>
Messieurs	K. Al Usta	Compagnie Industrielle des Lasers, Marcoussis	
	P. Gergaud	MATOP, Faculté de Saint Jérôme, Marseille	<i>Invité</i>
	P. Leconte	Institut Laüe Langevin, Grenoble	<i>Rapporteur</i>
	D. Lesueur	Département de Recherche sur l'Etat Condensé, les Atomes et les Molécules, CEA Saclay	
	A. Menelle	Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay	
	J. M. Sprauel	MécaSurf, ENSAM Aix-en-Provence	<i>Rapporteur</i>



*A la mémoire de mon frère,*



## **REMERCIEMENTS**

*Bien que ce mémoire ne soit signé que d'un seul nom, il est le fruit de la collaboration de nombreuses personnes...*

*Cette thèse a été effectuée au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay). Je remercie sincèrement son directeur, Monsieur De Novion, de m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son service et d'avoir suivi la progression de mon travail. Que Madame Taupin et Monsieur Teixeira reçoivent également mes remerciements pour leur accueil.*

*Ce projet n'aurait pu être réalisé sans la participation de la Compagnie Industrielle des Lasers. Merci à Messieurs Samuel et Al Usta pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude. Je suis en outre reconnaissante à Monsieur Al Usta d'avoir participé au jury.*

*Madame Colette Servant m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse et je tiens à lui exprimer ma gratitude pour ses conseils et ses encouragements. Malgré leurs emplois du temps chargés, Messieurs Leconte et Sprauel ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse : leurs remarques ont permis d'améliorer considérablement ce mémoire, et je leur en suis particulièrement redevable.*

*Que Monsieur Lesueur, mon directeur de thèse, reçoive également mes remerciements pour l'attention qu'il a porté à ce sujet et ses critiques toujours enrichissantes. Il a de plus accepté de faire partie du jury et je lui en suis obligée.*

*Je tiens tout particulièrement à exprimer ma sincère reconnaissance à Alain Menelle qui m'a initiée à la réflectivité de neutrons, mais a surtout suivi quotidiennement ce travail durant trois ans. Sa disponibilité de chaque instant et son inlassable patience font de lui un responsable idéal pour un jeune thésard, privilège dont j'ai eu la chance de bénéficier. Je suis très heureuse qu'il ait accepté de se joindre aux autres membres du jury.*

*Aucune irradiation n'aurait pu être faite sans l'autorisation de Monsieur Mazière, ni l'aide de Messieurs Poinot et Burdon du réacteur Orphée. Je leur en sais sincèrement gré.*

*Grâce à Messieurs Noyes, Behagel, Daudet et Baudoin du Service de Radioprotection d'Orphée, j'ai pu transporter et manipuler des échantillons radioactifs en toute sécurité, au grand soulagement des personnes travaillant autour de moi! Merci de leur disponibilité et de leurs conseils.*

*La détermination des contraintes par diffraction de rayons X n'aurait pu être menée à bien sans*



*l'aide précieuse de Patrice Gergaud. Je saisis cette occasion de lui adresser mes vifs remerciements pour ses compétences scientifiques, son enthousiasme contagieux, son soutien (et pour avoir essuyé à ma place les foudres d'une préposée à la poste...). Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère amitié!*

*Ces mêmes expériences n'auraient pu être faites si Jean-Lou Lebrun ne m'avait accueillie au Laboratoire de Mécanique et Microstructure des Matériaux de l'ENSAM Paris. Malgré ses très nombreuses occupations, il a toujours pu discuter avec moi des résultats obtenus, ce dont je le remercie vivement. J'associe à ces remerciements Gaston Collin qui m'a permis de gagner un temps précieux en me permettant d'utiliser son diffractomètre de rayons X au LLB.*

*Jean Mimault n'a pas compté les nuits blanches passées au LURE pour mener à bien nos expériences d'EXAFS. Je le remercie sincèrement de son investissement dans cette étude.*

*Celle-ci n'aurait pas été complète sans l'aide de :*

*- Françoise Bridou et J. Corno pour les expériences de réflectivité X et d'AFM,*

*- Agnès Traverse, Catherine Clerc, P. Trocellier, A. De Château-Thierry, J. P. Frontier et P. Trouslard sans qui les expériences d'ERDA n'auraient pu être réalisées.*

*J'ai eu grand plaisir à travailler avec eux et les remercie du temps qu'ils m'ont consacré.*

*Trois années de thèse sont bien sûr une source d'enrichissement scientifique, mais également personnel. Je tiens à exprimer ma sympathie à Lay Theng Lee et Francis Gibert qui m'ont adoptée dans le groupe Réflectivité. Que Bénédicte, Anne et Jean-Christophe reçoivent ici mes sincères remerciements pour leur accueil chaleureux à mon arrivée, et leur amitié depuis. Je ne peux bien sûr oublier le groupe des thésards (et ex-thésards) du LLB : Bruno, Daniela, Dorothee, Emmanuel, Erika, Fripounette, Guillaume, Jean-Marc, Joao, Laurent, Marie-Noëlle, Roland, Serge, Sylvain, Thierry, Véronique... sans qui mon séjour au LLB n'aurait été ni aussi agréable, ni aussi riche de rires et de souvenirs. Enfin, un grand merci à tous les autres membres du laboratoire que j'ai eu le plaisir de côtoyer, en espérant qu'ils voudront bien m'excuser de ne pas les avoir tous nommés.*

*Je tiens en dernier lieu à adresser un clin d'oeil affectueux à certaines personnes dont le sens du rythme et l'entrain m'ont permis d'entre couper le travail de longues pauses au rythme endiablé. Je pense qu'elles se reconnaîtront...*





# TABLES DES MATIERES

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : LES EFFETS D'IRRADIATION.....</b>	<b>6</b>
I. GENERALITES SUR LES NEUTRONS.....	6
II. INTERACTION NEUTRON-MATIERE.....	6
II.1. Réactions nucléaires .....	10
II.2. Diffusion inélastique .....	12
II.3. Cascades de déplacements atomiques .....	12
III. DEFAUTS PONCTUELS.....	17
III.1. Nature des défauts ponctuels .....	17
III.2. Processus athermiques de guérison des défauts ponctuels .....	17
III.3. Evolution de la concentration des défauts ponctuels au cours du temps .....	18
IV. EFFETS DANS LES MATERIAUX METALLIQUES.....	19
IV.1. Effets sur la microstructure .....	19
IV.2. Effets macroscopiques .....	19
V. EFFETS SUR NOS SYSTEMES MULTICOUCHES.....	20
V.1. Transmutations nucléaires .....	20
V.2. Nombre de déplacements atomiques .....	23
V.3. Interdiffusion des couches .....	25
VI. TENUE DU VERRE DES GUIDES .....	26
VI.1. Effets d'irradiation .....	26
VI.2. Vieillissement naturel du verre .....	28
VI.3. Conclusion .....	28
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>30</b>
I. REFLECTIVITE DE NEUTRONS.....	32
I.1. Introduction.....	32
I.2. Réflexion sur une surface plane.....	34
I.3. Réflexion dans des milieux quelconques .....	36
I.4. Quelques exemples de calcul de réflectivité.....	36
I.5. Traitement des courbes de réflectivité.....	43
I.6. Dispositif expérimental.....	45
II. DETERMINATION DE CONTRAINTES PAR DIFFRACTION X.....	47
II.1. Rappels de mécanique .....	47
II.2. Principe de la méthode.....	48
II.3. Dispositif expérimental.....	54

III. CARACTERISATIONS STRUCTURALE ET OPTIQUE.....	56
III.1. Détermination de la texture par diffraction X : figures de pôles .....	56
III.2. Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) .....	57
III.3. Réflectivité de rayons X.....	61
IV. MESURE DU RAYON DE COURBURE PAR LASER .....	62
V. MESURES PAR FAISCEAU FAISCEAUX D'IONS.....	63
V.1. Rappels sur les interactions rayonnement-matière.....	64
V.2. ERDA.....	65
 <b>CHAPITRE III : CHOIX ET CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS.....</b>	<b>71</b>
I. ELABORATION ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS .....	73
I.1. Technique de dépôt.....	73
I.2. Technique d'irradiation .....	74
I.3. Choix des fluences d'irradiation.....	76
II. ECHANTILLONS ANTERIEURS.....	77
II.1. Rappels des résultats .....	77
II.2. Mise en évidence de la présence d'hydrogène par spectrométrie de recul élastique .....	77
II.3. Conclusion.....	79
III. NOUVEAUX ECHANTILLONS.....	80
III.1. Choix du substrat .....	80
III.2. Elaboration des dépôts.....	87
III.3. Traitements.....	87
III.4. Récapitulatif des caractéristiques des échantillons .....	88
 <b>CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>91</b>
I. PROPRIETES OPTIQUES ET STRUCTURALES .....	93
I.1. Réflectivité de neutrons .....	93
I.2. Diffraction de rayons X.....	97
I.3. Spectroscopie d'absorption de rayons X.....	101
II. PROPRIETES MECANIQUES .....	104
II.1. Détermination des contraintes par diffraction de rayons X.....	104
II.2. Mesure du rayon de courbure .....	107
III. ANALYSE CHIMIQUE DES PROFILS .....	107
III.1. Rétrodiffusion de Rutherford .....	107
III.2. Spectrométrie de recul élastique .....	108
IV. TABLEAU RECAPITULATIF DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS .....	112
IV.1. Dépôts multicouches LOE.....	112
IV.2. Dépôts multicouches CILAS.....	112
IV.3. Dépôts une bicouche CILAS.....	113

**CHAPITRE V : DISCUSSION ET CONCLUSION.....115**

I. CHANGEMENTS STRUCTURAUX.....	117
I.1. Le nickel.....	117
I.2. Le titane.....	117
II. MODIFICATIONS DU PROFIL DE CONCENTRATION.....	118
II.1. Absorption d'hydrogène.....	118
II.2. Interdiffusion entre les couches.....	118
III. EVOLUTION DES PROPRIETES OPTIQUES .....	119
IV. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES .....	120
V. CONCLUSION GENERALE .....	121
VI. PERSPECTIVES .....	122

**ANNEXES.....124**

I. RAIES DE DIFFRACTION DES DIFFERENTS MATERIAUX .....	126
I.1. Nickel.....	126
I.2. Titane .....	126
II. CALCUL DES CONTRAINTES .....	127
II.1. Feuille de calcul de la contrainte dans le titane.....	127
II.2. Feuille de calcul de la contrainte dans le nickel.....	128



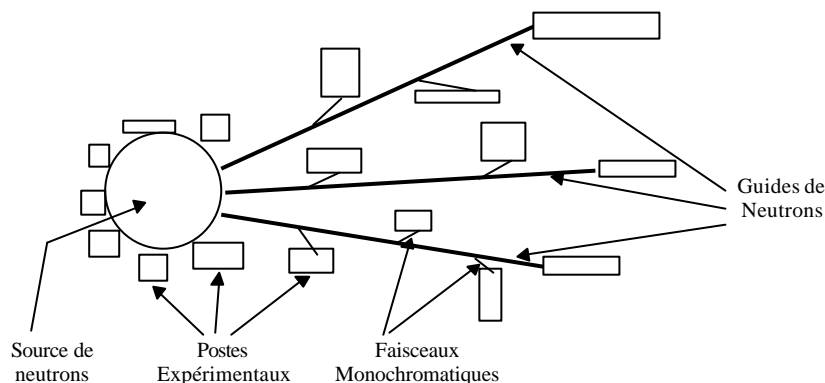
## ***INTRODUCTION***



## INTRODUCTION

Nous assistons depuis une dizaine d'années à un développement considérable de l'étude des couches minces, des multicouches et des super-réseaux. Ce développement a conduit à la réalisation de nouveaux matériaux dont les propriétés physiques et mécaniques sont très différentes de celles des matériaux massifs. Ces nouveaux systèmes sont utilisés dans différents secteurs pratiques, tels que l'électronique et l'optique (visible, rayons X et ultraviolet).

L'optique neutronique utilise également de tels matériaux. En effet, le développement de l'utilisation des neutrons pour la caractérisation de la matière a conduit à la nécessité d'augmenter le nombre de faisceaux de neutrons disponibles. Cette exigence a été résolue grâce aux guides de neutrons qui conduisent les neutrons par réflexion totale de la source aux postes expérimentaux. La distance couverte variant de quelques mètres à quelques dizaines de mètres, les postes expérimentaux peuvent s'éloigner de la source. Ils disposent ainsi d'un espace beaucoup plus important pour leur installation. De plus, plusieurs appareillages de mesure peuvent être installés le long d'un même guide. Les guides de neutrons ont ainsi permis d'accroître considérablement le nombre de dispositifs expérimentaux autour d'un même réacteur expérimental.



*Figure 1 : Schéma de principe de l'implantation de guides de neutrons autour d'une source de neutrons.*

Les guides de neutrons sont des tubes vides de section rectangulaire dont la surface interne est recouverte d'un matériau réfléchissant les neutrons. Ceux-ci se propagent à l'intérieur du guide par réflexion totale sur les parois. Le matériau réflecteur doit être choisi tel qu'il présente un angle critique de réflexion totale le plus important possible. Les guides sont généralement courbes afin que les expériences ne soient pas en vue directe du cœur. Ainsi, les particules fortement énergétiques émises dans le cœur du réacteur et se propageant en ligne droite sont absorbées par les parois des guides. Dans les parties de guides éloignées du cœur du réacteur, ces parois sont composées de verre boré fortement absorbant de neutrons : elles constituent donc aussi une excellente protection biologique. Nous précisons que pour des questions d'activation et de tenue mécanique du substrat, un verre flotté est utilisé dans les portions des guides proches du cœur du réacteur.

Les premières études et applications des guides datent des années 1960-1970<sup>1,2,3,4</sup>. Parmi les éléments simples, le nickel naturel est le réflecteur de neutrons le plus utilisé. Il présente un angle critique de réflexion totale parmi les plus élevés. Très facile à mettre en œuvre industriellement, il a été utilisé lors de la construction des premiers guides. Le nickel naturel a parfois été remplacé par le  $^{58}\text{Ni}$  qui est, parmi les isotopes du nickel, le meilleur réflecteur. À partir de 1967, l'idée naît d'utiliser des empilements multicouches dont les interférences constructives permettraient d'augmenter le pouvoir de réflexion. Le terme de



"supermiroir" apparaît en 1976<sup>5</sup> pour désigner ces empilements. Ceux-ci sont composés de matériaux alternativement espaceur (indice de réfraction élevé) et réflecteur de neutrons (indice de réfraction faible) déposés en couches minces sur un substrat de verre. Les couches ont des épaisseurs croissantes de 50Å à 200Å en allant du substrat vers l'air, et le nombre de couches varie de quelques dizaines à quelques centaines. Le principe des supermiroirs consiste à créer des interférences constructives permettant d'accroître artificiellement la valeur de l'angle critique apparent de réflexion totale. L'augmentation ainsi obtenue dépend des caractéristiques de l'empilement (épaisseurs et nombre de couches, matériaux composant les couches). Les matériaux les plus couramment utilisés aujourd'hui pour réaliser des supermiroirs de neutrons sont le nickel et le titane. Du fait de leur fort contraste d'indices de réfraction, ces deux matériaux permettent d'obtenir des angles critiques apparents élevés avec un faible nombre de couches.

Le passage des guides classiques en nickel pur aux guides supermiroirs pose des problèmes nouveaux, concernant notamment la stabilité et l'élaboration des multicouches. Ceci a motivé, depuis plusieurs années, une collaboration portant sur l'étude des supermiroirs entre le Laboratoire Léon Brillouin et la Compagnie Industrielle des Lasers (CILAS). Elle a abouti à la fabrication industrielle des guides de neutrons à revêtement supermiroir. Les tout premiers travaux ont plus particulièrement porté sur l'étude de la surface des substrats de verre, la rugosité interfaciale Ni/Ti et la tenue en température de ces multicouches<sup>6</sup>. Une étude visant à augmenter le contraste d'indices entre le nickel et le titane leur a succédé : il a alors été constaté que l'addition de carbone dans le nickel modifiait peu le contraste d'indice mais diminuait de manière importante la rugosité d'interface entre les deux matériaux<sup>7</sup>. D'autres équipes ont également travaillé sur des systèmes de type  $\text{Ni}_x\text{Ti}_y$  en vue d'optimiser les capacités des supermiroirs, soit en augmentant le contraste d'indices, soit en améliorant la qualité des surfaces et interfaces des multicouches<sup>8,9,10</sup>.

La faisabilité et l'efficacité de supermiroirs NiC/Ti ayant déjà été démontrés, nous nous intéressons actuellement à la tenue dans le temps des multicouches utilisées pour ces guides. En effet, ces guides agissent comme un réseau de distribution de neutrons. Il est donc important non seulement de minimiser les pertes le long du guide, mais également de s'assurer de la stabilité dans le temps de ces pertes.

La stabilité de la partie mécanique des guides (planéité du verre et alignement des différentes parties du guide) est connue car de tels systèmes sont utilisés depuis maintenant plus de trente ans dans divers réacteurs (ILL, Orphée, Jülich, HMI Berlin, Risø, ...). Il en est de même pour la stabilité des couches de nickel utilisées dans les guides ordinaires. La stabilité des multicouches utilisées pour les supermiroirs est quant à elle inconnue. Utilisées dans un guide de neutrons, elles sont soumises à une forte irradiation de neutrons et de rayons gamma. Ceci est particulièrement vrai pour les premiers éléments des guides situés très près du cœur du réacteur. Ce sont les éléments clés d'un guide car leurs caractéristiques vont en grande partie déterminer le flux de neutrons potentiellement disponible dans le guide. La détérioration de leurs propriétés optiques et mécaniques conduira donc inexorablement à une baisse de flux sur tous les postes expérimentaux installés sur ce guide. De plus, du fait de leur forte activation, ces premiers éléments sont les plus difficiles à changer en cas de détérioration. L'étude de l'évolution des multicouches sous forte irradiation est donc particulièrement importante afin de connaître l'évolution de ces premiers éléments de guides, et de pouvoir ainsi estimer leur durée de vie.

Une première étude sur des systèmes modèles simplifiés avait permis de montrer que dans un cas simple, on observait peu de dégradation des qualités d'optique neutronique des multicouches. Cependant, l'importance de l'enjeu et la multiplicité des effets possibles nécessitait une étude plus complète, à la fois théorique et expérimentale. Un travail important consistera à mesurer, après irradiation aux neutrons thermiques, les caractéristiques d'échantillons représentatifs des guides réels. Nous présentons les conditions d'élaboration et de traitement de ces échantillons dans le chapitre III de ce manuscrit, et les techniques de caractérisation dans le second chapitre.

Nous savons que l'irradiation peut entraîner deux effets à l'origine du vieillissement des supermiroirs multicouches :

- le décollement de la multicouche de son support
- la destruction de la multicouche elle-même

Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire à une étude théorique sur les effets d'irradiation dans les matériaux, et plus particulièrement dans le nickel et le titane. Ceci nous a permis de définir les effets importants qui interviennent :

- tout d'abord, l'irradiation du dépôt entraîne des transmutations nucléaires qui vont changer la composition de nos couches, et donc leurs propriétés réfléchissantes. Toutes les sections efficaces des réactions de transmutation étant connues, cet effet peut être calculé.

- ces transmutations s'accompagnent également de l'émission de produits de réactions de grande énergie. Ceux-ci vont céder une partie de leur énergie à la multicouche, déplaçant ainsi éventuellement des atomes. Ceci peut provoquer un mélange des couches, et donc une diminution de leurs qualités optiques. Comme pour les transmutations nucléaires, nous pouvons estimer théoriquement cet effet.

Dans les deux cas, les effets calculés seront par la suite vérifiés expérimentalement par des mesures de réflectivité de neutrons (chapitre IV).

Le substrat peut lui aussi émettre des produits de réactions nucléaires qui lui sont propres. Les parcours de ces éléments pouvant être importants, les noyaux émis sont également susceptibles de dégrader la multicouche. Pour étudier cet effet, des échantillons identiques sont déposés sur deux substrats différents, puis irradiés et analysés.

Les multicouches fragilisées par les phénomènes décrits précédemment peuvent également subir des évolutions chimiques (oxydation par exemple). Les analyses par faisceaux d'ions des échantillons irradiés nous permettront de vérifier leur stabilité chimique.

Enfin, le phénomène le plus destructeur des guides supermiroir est le décollement des multicouches. Ce phénomène provient d'une évolution des contraintes internes à la multicouche. Sous irradiation, les déplacements atomiques induits par les produits des réactions nucléaires entraîneront une évolution de ces contraintes. Si elles deviennent trop importantes, elles vont entraîner la rupture du support, ce qui induira le décollement de la multicouche. Nous avons utilisé la technique de diffraction de rayons X afin de déterminer l'évolution de ces contraintes dans nos différents échantillons.

A partir de nos résultats théoriques (chapitre I) et expérimentaux (chapitre IV), nous serons en mesure de prévoir l'évolution de nos échantillons test. Ceux-ci étant relativement proches des guides réels, nous pourrons alors faire une extrapolation aux guides supermiroirs réels.

BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> H. Maier-Leibnitz, T. Springer, Reactor Science and Technology (J. of Nuclear Energy Parts A/B), **17**, p.217-25, 1963
- <sup>2</sup> B. Farnoux, B. Hennion, J. Fagot, *Neutron Inelastic Scattering*, Conf. Proc. IAEA, **2**, p.353-80, Vienne, 1968
- <sup>3</sup> B. Jacrot, *Instrumentation for Neutron Inelastic Scattering Research*, Conf. Proc. IAEA, p.225-47, Vienne, 1970
- <sup>4</sup> C.J. Carlile, M.W. Johnson, W.G. Williams, Rutherford Appleton Laboratory Report, RL-79-084, 1979.
- <sup>5</sup> F. Mezei, Communications on Physics, **1**, p. 81-85, 1976
- <sup>6</sup> M. Maaza, thèse de l'Université de Paris XI, Faculté d'Orsay, 1991
- <sup>7</sup> B. Ballot, thèse de l'Université de Paris XI, Faculté d'Orsay, 1995
- <sup>8</sup> O. Elsehans, P. Böni, H. P. Friedli, H. Grimmer, P. Buffat, K. Leifer, J. Söchtig, I. S. Anderson, Thin Solid Films, **246**, 1994, p. 110-119
- <sup>9</sup> C. F. Majkrzak, D. A. Neumann, J. R. D. Copley, D. F. R. Mildner, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, Technical note **1285**, 1990, p. 108-111
- <sup>10</sup> T. Ebisawa, N. Achiwa, S. Yamada, T. Akiyoshi, S. Okamoto, J. Nucl. Sc. Tech., **16**, 9, 1979, p. 647-659

## ***CHAPITRE I.***

### ***LES EFFETS D'IRRADIATION***

<b>I. GENERALITES SUR LES NEUTRONS.....</b>	<b>8</b>
<b>II. INTERACTION NEUTRON-MATIERE.....</b>	<b>9</b>
II.1. Réactions nucléaires.....	9
II.1.1. Réactions de capture.....	10
II.1.2. Désintégrations des noyaux instables.....	11
II.2. Diffusion inélastique.....	12
II.3. Cascades de déplacements atomiques .....	12
II.3.1. Energie seuil de déplacement .....	12
II.3.2. Cascades de collisions .....	13
<b>III. DEFAUTS PONCTUELS.....</b>	<b>16</b>
III.1. Nature des défauts ponctuels .....	17
III.1.1. Lacune .....	17
III.1.2. Interstitiel.....	17
III.2. Processus athermiques de guérison des défauts ponctuels .....	17
III.3. Evolution de la concentration des défauts ponctuels au cours du temps.....	18
<b>IV. EFFETS DANS LES MATERIAUX METALLIQUES.....</b>	<b>19</b>
IV.1. Effets sur la microstructure.....	19
IV.2. Effets macroscopiques.....	19
IV.2.1. Propriétés mécaniques.....	19
IV.2.2. Changements dimensionnels .....	19
<b>V. EFFETS SUR NOS SYSTEMES MULTICOUCHES.....</b>	<b>20</b>
V.1. Transmutations nucléaires.....	20
V.1.1. Bilan des produits des réactions nucléaires.....	21
V.1.2. Point sur les particules $\alpha$ créées .....	21
V.2. Nombre de déplacements atomiques.....	23
V.2.1. Réactions (n, $\gamma$ ) .....	23
V.2.2. Réactions (n, $\alpha$ ) .....	24
V.2.3. Conclusion .....	25
V.3. Interdiffusion des couches .....	25
<b>VI. TENUE DU VERRE DES GUIDES.....</b>	<b>26</b>
VI.1. Effets d'irradiation.....	26
VI.1.1. Variation de la masse volumique .....	27
VI.1.2. Variation du module d'Young.....	27
VI.2. Vieillessement naturel du verre .....	27
VI.3. Conclusion.....	28

## LES EFFETS D'IRRADIATION

Les dégâts d'irradiation désignent les modifications apportées à la structure et à la composition d'un matériau soumis au bombardement de particules telles que les ions, les protons, les électrons ou les neutrons.

Du fait de l'absence de charge électrique, les neutrons sont absorbés par réactions nucléaires, ou ralentis dans la matière par collisions élastiques avec les noyaux atomiques de la cible. Lorsque l'énergie du neutron incident est suffisante pour éjecter le premier atome frappé de son site, celui-ci se conduit ensuite comme n'importe quelle particule chargée se propageant dans la matière. L'interaction peut alors se présenter sous deux formes :

- l'interaction élastique nucléaire pouvant donner lieu à des cascades de collisions
- la diffusion inélastique sous forme d'excitation électronique : l'atome éjecté excite le cortège électronique des atomes qu'il rencontre

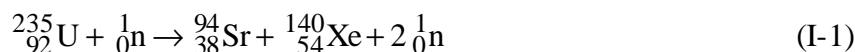
Les types d'interactions entre un faisceau de neutrons et le matériau bombardé dépend surtout de l'énergie incidente. Les réactions nucléaires de type  $(n,\alpha)$ ,  $(n,p)$  ou  $(n,d)$  interviennent quelle que soit l'énergie des neutrons. Les collisions élastiques peuvent également provoquer des déplacements d'atomes avec des neutrons d'énergie supérieures à 1 MeV, c'est-à-dire des neutrons rapides. Les neutrons thermiques sont en revanche de trop faible énergie pour provoquer directement des cascades de déplacements atomiques. Cependant, il s'en produit au cours d'une irradiation aux neutrons thermiques. Ces cascades sont dues aux noyaux de recul des réactions nucléaires  $[(n,\alpha), (n,p) \text{ ou } (n,d)]$  qui sont eux émis avec une forte énergie.

Après une brève présentation des neutrons (nature et production), nous nous intéresserons principalement dans ce chapitre aux défauts induits par l'irradiation aux neutrons, notamment les défauts ponctuels et leurs effets sur les propriétés des matériaux métalliques. Les effets d'irradiation sur les matériaux étant très variés et complexes, pour chaque type d'effets envisagé, nous donnerons un ordre de grandeur de l'effet attendu sur nos systèmes multicouches. Ceci nous permettra de savoir si tous les effets sont importants ou si un seul est à considérer.

### I. GENERALITES SUR LES NEUTRONS

Alors que la radioactivité et la structure des atomes étaient déjà connues au début du XX<sup>ème</sup> siècle, il a fallu attendre jusqu'à 1932 pour que l'existence du neutron, particule électriquement neutre de masse voisine de celle du proton, soit démontrée par Sir James Chadwick<sup>1</sup>. Cette découverte conduit au modèle actuel du noyau atomique, dû à Heisenberg : le noyau N, de nombre de masse A, est un assemblage de Z protons et (A-Z) neutrons. Il est noté sous la forme  ${}^A_Z\text{N}$ .

Une manière de générer des neutrons dans les réacteurs nucléaires est d'utiliser une source de  ${}^{124}\text{Sb}$  émettrice de rayons  $\gamma$ . Placée dans un élément de Be, cette source induit l'émission de neutrons à partir du coeur de Be. Cette réaction est actuellement utilisée au réacteur Orphée (CEA Saclay) pour démarrer la réaction en chaîne qui se poursuit par la fission de l'isotope 235 de l'uranium, celle-ci générant ensuite des neutrons d'énergie très élevée suivant une réaction du type :



L'énergie des neutrons émis lors de cette réaction ne constitue qu'une faible partie de l'énergie libérée par la fission. En fait, la majeure partie de cette énergie est emportée par les autres produits de fission. En revanche, du fait de leur absence de charge, les neutrons produits se propagent relativement loin avant d'interagir avec un autre noyau atomique, donnant éventuellement une nouvelle fission s'il s'agit d'un atome d'uranium 235. Les neutrons libérés par cette nouvelle réaction peuvent alors à leur tour générer d'autres neutrons, etc... Ce phénomène est appelé réaction en chaîne. Dans un réacteur nucléaire, la réaction en chaîne est maîtrisée afin de maintenir un nombre constant de fissions. Pour cela, des barres dites de contrôle absorbent les neutrons "supplémentaires".

Nous distinguons plusieurs catégories de neutrons selon leur énergie :

- les neutrons lents, dont l'énergie atteint au maximum un à deux keV,
- les neutrons intermédiaires, dont l'énergie varie de quelques keV à 0,1MeV,
- les neutrons rapides dont l'énergie dépasse 0,1MeV.

Parmi les neutrons lents, nous comptons les neutrons froids (d'énergie inférieure à 5meV), les neutrons épithermiques (d'énergie supérieure à 1eV), et les neutrons thermiques dont l'énergie est comprise entre 5meV et 1eV. Ces derniers sont obtenus par thermalisation des neutrons produits par la fission. En diffusant dans un matériau constitué de noyaux légers et peu absorbants, ils finissent par se mettre en équilibre thermique avec les noyaux de ce matériau, leur énergie se répartissant selon un spectre dit de Maxwell.

Les neutrons thermiques produits par les réacteurs sont utilisés pour l'étude de la matière condensée. Ceci provient du fait que la longueur d'onde associée à un neutron thermique par la relation de De Broglie (I-2) est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques typiques dans un cristal.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m E}} \quad (\text{I-2})$$

Des expériences de diffraction de neutrons vont donc nous permettre d'obtenir des informations sur l'arrangement cristallin des atomes. De plus, les neutrons présentent un certain nombre de caractéristiques propres qui les rendent particulièrement intéressant : faible absorption, sensibilité au champ magnétique, interaction nucléaire et non électronique, sensibilité à la composition isotopique, interaction non monotone avec le numéro atomique, énergie de même ordre de grandeur que celle des vibrations des réseaux d'atomes. Pour pouvoir les utiliser, il existe sur le réacteur Orphée vingt canaux creux qui aboutissent dans le bidon d'eau lourde situé autour du coeur où la densité de neutrons est maximale, et qui permet d'extraire les neutrons du coeur du réacteur vers les spectromètres. Les structures de ces canaux vont ainsi être soumis à une forte irradiation aux neutrons.

Nous nous intéresserons maintenant aux différents processus d'interaction entre ces neutrons et la matière, afin de quantifier les dommages créés selon le matériau considéré (énergie cédée au matériau, nombre de déplacements par atome...).

## II. INTERACTION NEUTRON-MATIERE

### II.1. REACTIONS NUCLEAIRES

Les réactions nucléaires provoquées par l'absorption de neutrons thermiques vont être à l'origine de transmutation d'un élément en un ou plusieurs autres. Ces réactions sont connues et dépendent de la

structure nucléaire de chaque atome : elles varient donc d'un isotope à un autre. Les nouveaux éléments formés, qui n'ont pas forcément le même encombrement et les mêmes propriétés chimiques que les précédents, vont créer des défauts dans le matériau. La création de produits gazeux peut entraîner la formation de bulles (hélium, par exemple) qui provoque à son tour un gonflement du matériau. Les quantités de matériaux transformés se calculent assez facilement à partir des sections efficaces d'absorption des différentes réactions nucléaires.

Lorsqu'un matériau est irradié aux neutrons thermiques, ses atomes sont soumis à deux processus nucléaires. Dans un premier temps, le neutron incident est absorbé par un noyau cible qui devient instable et se désexcite dans un deuxième temps en émettant un photon  $\gamma$  fortement énergétique, un proton ou une particule  $\alpha$ . Ce processus est à l'origine de l'activation due à l'irradiation aux neutrons.

### II.1.1. REACTIONS DE CAPTURE

Seules les réactions de capture de type  $(n,\gamma)$  et  $(n,\alpha)$  existent entre les neutrons thermiques et les matériaux composant nos échantillons, à savoir Ni, Ti, Si, C et B du verre. Nous donnons ultérieurement les différentes réactions possibles avec ces éléments.

#### II.1.1.1. Réactions $(n,g)$

La réaction s'écrit :  ${}_Z^AX + {}_0^1n \rightarrow {}_Z^{A+1}Y + {}_0^0\gamma$

Les énergies des  $\gamma$  émis sont en général de l'ordre de 10MeV pour les éléments constituant nos échantillons. La conservation des énergies de masse et cinétique nous permet de calculer l'énergie de recul de l'atome formé Y.

$$T_Y = \frac{P_Y^2}{2m_Y} = \frac{P_\gamma^2}{2m_Y} = \frac{T_\gamma^2}{2m_Y c^2} \quad (II-1)$$

Les photons  $\gamma$  émis étant très pénétrants et énergétiques, ils traversent la matière sans "voir" les atomes la constituant. Ils ne provoquent donc aucun dégât dans la cible si celle-ci est mince. Les déplacements survenant lors de cette réaction sont entièrement dus aux noyaux  ${}_Z^{A+1}Y$  formés.

#### II.1.1.2. Réactions $(n,\alpha)$

La réaction est de la forme :  ${}_Z^AX + {}_0^1n \rightarrow {}_Z^{A-3}Y' + {}_2^4He + Q$ , Q étant le bilan en énergie de la réaction :  $Q=[(m+m_X)-(m_{Y'}+m_\alpha)]c^2$

Les produits  $\alpha$  et Y de cette réaction sont émis respectivement avec des angles de diffusion  $\theta$  et  $\psi$ . La conservation de l'énergie totale (énergie de masse et énergie cinétique) et de la quantité de mouvement nous permet de calculer leurs énergies respectives  $T_\alpha$  et  $T_Y$  :

$$E_i + mc^2 + m_X c^2 = T_Y + m_Y c^2 + T_\alpha + m_\alpha c^2 \quad (II-2)$$

$$\vec{P}_i = \vec{P}_Y + \vec{P}_\alpha \quad (II-3)$$

La projection de l'équation (II-3) sur l'axe perpendiculaire à la direction incidente nous permet d'exprimer l'angle  $\psi$  en fonction de l'angle  $\theta$ . Sachant que  $P^2 = 2mT$  pour chacune des particules, on obtient finalement les énergies suivantes :



$$T_Y = Q + E_i - T_\alpha \quad (\text{II-4})$$

$$T_\alpha^{1/2} = \frac{\sqrt{mE_i m_\alpha} \cos \theta + \sqrt{mE_i m_\alpha \cos^2 \theta - (m_Y + m_\alpha)(mE_i - m_Y E_i - m_Y Q)}}{m_\alpha + m_Y} \quad (\text{II-5})$$

où  $m$ ,  $m_\alpha$  et  $m_Y$  sont respectivement les masses du neutron incident, de la particule  $\alpha$  et du noyau  $Y$  ainsi formés.  $E_i$  est l'énergie incidente du neutron.

Les particules  $\alpha$  et  $Y$  cèdent une partie de leur énergie au réseau par deux mécanismes distincts : les chocs électroniques où l'énergie est cédée aux électrons de la cible (ce sont des chocs inélastiques) et les chocs nucléaires où l'énergie est cédée aux noyaux atomiques au cours d'un choc élastique. Ceux-ci sont à l'origine des déplacements atomiques. Le pouvoir d'arrêt total est la quantité d'énergie cédée par unité de longueur du parcours du projectile dans la matière. Il est la somme des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique. Son calcul est effectué à partir du potentiel d'interaction entre l'ion incident et l'atome cible du réseau. Ce potentiel dépend lui-même de la vitesse de l'ion dans le matériau : pour les ions de faible énergie, le potentiel utilisé est le potentiel de sphères dures car l'ion incident reste hors du noyau de l'atome-cible et voit un écran opaque d'électrons. Un ion d'énergie intermédiaire entre dans le cortège électronique de l'atome cible. Celui-ci est alors écranté par les électrons de ses couches profondes, d'où l'utilisation du potentiel coulombien écranté. En revanche, pour les ions de forte énergie, on considère que l'interaction a lieu entre le noyau du projectile et celui de la cible car l'ion incident est suffisamment proche du noyau cible pour ne pas subir l'écrantage du cortège électronique. Le potentiel est ici un potentiel coulombien. L'expression détaillée des pouvoirs d'arrêt est donnée dans les références<sup>2,3</sup>.

### II.1.2. DESINTEGRATIONS DES NOYAUX INSTABLES

Les produits des réactions nucléaires sont des noyaux instables qui se désintègrent spontanément selon divers modes. Les processus les plus connus sont la désintégration  $\alpha$ , la désintégration  $\beta^+$  et  $\beta^-$  et la capture électronique.

La désintégration  $\alpha$  se produit selon la réaction  ${}_Z^A X \rightarrow {}_{Z-2}^{A-4} Y + {}_2^4 \text{He} + Q$ , avec  $Q > 0$  : cette réaction est donc productrice d'énergie.

La désintégration  $\beta^+$  résulte de la transformation au sein du noyau d'un proton en un neutron avec émission d'un positon et d'un neutrino selon  $p \rightarrow n + e^+ + \nu$ . La désintégration s'écrit elle :  ${}_Z^A X \rightarrow {}_{Z-1}^A Y + e^+ + \nu + Q$ . L'excédent d'énergie  $Q$  est ici partagé entre les produits  $Y$ ,  $e^+$  et  $\nu$  de la réaction.

La désintégration  $\beta^-$  résulte elle de la transformation dans le noyau d'un neutron en proton avec émission d'un électron et d'un anti-neutrino selon  $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu} + Q$ . Comme la désintégration  $\beta^+$ , l'énergie excédentaire est partagée entre les produits de la réaction.

Comme la désintégration  $\beta^+$ , la capture électronique fait passer du noyau à un noyau excité, mais il n'y a pas cette fois production d'un positon. Le noyau "capte" un électron du cortège périphérique. On peut schématiser le processus par  $p + e \rightarrow n + \nu$ , soit globalement  ${}_Z^A X \rightarrow {}_{Z-1}^A Y + \nu$ . La capture électronique apparaît comme une désintégration à deux corps. Les neutrinos sont alors monoénergétiques, contrairement aux désintégrations  $\beta^+$  et  $\beta^-$ .

Ces transmutations nucléaires entraînent une variation de la concentration des différents isotopes formés sous irradiation par rapport à l'état naturel. Ceci présente un fort intérêt lorsqu'il s'agit d'étudier

des matériaux par des techniques neutroniques. En effet, la longueur de diffusion cohérente  $b$  varie d'un isotope à un autre de façon parfois importante : en particulier, certains éléments ont des isotopes dont le  $b$  est négatif, et d'autres dont le  $b$  est positif. Une variation de concentration des isotopes peut donc induire une modification importante de la valeur du  $Nb$  (densité de longueur de diffusion cohérente) du matériau. Sachant effectuer le calcul des isotopes produits et disparus lors des réactions nucléaires, nous pouvons alors déterminer les nouvelles proportions des isotopes, aboutissant ainsi au calcul des nouvelles valeurs de  $Nb$  du matériau après irradiation. Nous aborderons par la suite les conséquences de la modification chimique du matériau irradié sur les propriétés mécaniques, électriques et structurales.

## II.2. DIFFUSION INELASTIQUE

L'énergie des particules incidentes (produits de réactions nucléaires par exemple) peut être décomposée en deux parties : une partie entraîne le déplacement des atomes alors que l'autre partie sert à exciter le nuage électronique des atomes de la cible. Une partie de l'énergie cinétique incidente étant transformée en excitation électronique, l'énergie cinétique résultante des particules est plus faible et la collision est inélastique.

L'excitation électronique produisant des paires électron-trou, il n'y a, à priori, aucun défaut du réseau dû à l'excitation électronique, sauf dans le cas des isolants. Pour des ions très lourds et se déplaçant à très grande vitesse, on peut toutefois observer des changements microstructuraux le long de la trajectoire de l'ion<sup>4</sup>.

## II.3. CASCADES DE DEPLACEMENTS ATOMIQUES

### II.3.1. ENERGIE SEUIL DE DEPLACEMENT

Définissons l'énergie seuil de déplacement  $E_d$  : c'est l'énergie minimale à fournir afin d'éjecter l'atome de son site. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons chimiques de l'atome, lui permettant ainsi de migrer dans le matériau (si l'énergie incidente n'est pas suffisante, l'atome éjecté reviendra sur sa position d'origine), et pour permettre au réseau de se relaxer autour du site vacant. Nous rappelons que l'énergie seuil de déplacement d'un atome est d'environ  $E_d=25\text{eV}$  (elle varie entre 15eV et 70eV selon les matériaux).

Sous le choc, un atome est éjecté de son site, formant ainsi une paire lacune-interstitiel appelée paire de Frenkel. Soit  $N$  le nombre moyen de paires de Frenkel produites par l'irradiation.  $N$  est proportionnel à l'énergie  $E$  dépensée en collisions élastiques et sa valeur varie selon la relation suivante donnée par le modèle de Kinchin-Pease, en considérant que tout l'énergie incidente est dissipée en collisions élastiques :

$$N(E) = \begin{cases} 0 & \text{si } E < E_d \\ 1 & \text{si } E_d < E < 2E_d \\ \frac{0.8E}{2E_d} & \text{si } E \gg E_d \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Soit  $T$  l'énergie transmise par la particule incidente à l'atome de la cible éjecté de son site. Nous justifions cette équation de la manière suivante :

- si  $E$  est très proche de l'énergie  $E_d$  et  $E < E_d$ , la paire de Frenkel disparaît très rapidement après sa création. En effet, ce défaut n'est stable qu'en dehors d'un certain volume de recombinaison. Or, avec une énergie transmise trop faible, la lacune et l'interstitiel sont créés de manière très rapprochée. Dans un système ordonné, l'impact peut également entraîner un changement de l'ordre chimique par des

changements de voisins. Il se forme alors un défaut d'antisite suivant la direction considérée qu'on appelle "défaut de remplacement"

- si  $E_d < E < 2E_d$ , nous considérons que seul, le premier atome frappé se déplace. Lorsque l'atome incident transmet une énergie  $T > E_d$ , son énergie devient  $(E-T)$  et est inférieure à  $E_d$ . Dans ce cas, l'atome ne peut créer de déplacements supplémentaires, et l'énergie  $(E-T)$  est dissipée dans le réseau

- lorsque  $E \gg E_d$ , le nombre maximal  $n_{\max}$  de déplacements est :  $n_{\max} = \frac{E}{E_d}$  en supposant que le

premier atome ne transfère que la quantité  $E_d$  aux atomes frappés lors de chaque collision. Le nombre minimal  $n_{\min}$  est de 1 en admettant que l'atome primaire ne transfère que des énergies inférieures à  $E_d$ . Si on considère que tous les nombres possibles d'atomes déplacés entre  $n_{\max}$  et  $n_{\min}$  sont équiprobables,

alors le nombre moyen de déplacements est :  $N = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{E_d}\right)$ . Comme nous avons supposé  $E \gg E_d$ ,

alors  $N = \frac{E}{2E_d}$ . En réalité, il y a toujours une faible perte d'énergie au cours des cascades. Ce

phénomène est dû au fait que beaucoup d'atomes retombent sur des sites d'équilibre du réseau, différents de leurs sites initiaux. Certains défauts créés se recombinent et s'annihilent, et on peut également observer des changements de voisins. Les potentiels mis en jeu n'étant pas tout à fait des

potentiels de sphères dures, nous avons plutôt :  $N = 0.8 \frac{E_p}{2E_d}$ .

Dans le cas où  $T \gg 10\text{keV}$ , le premier atome frappé ne fait plus une cascade mais donne lieu à une succession de cascades. On observe alors des sous-cascades.

### II.3.2. CASCADES DE COLLISIONS

Les collisions élastiques donnent lieu à la production de paires lacune-interstitiel, dites paires de Frenkel, dont la distribution spatiale au moment de leur création dépend de l'énergie transférée par le projectile au premier atome frappé, dit PKA (Primary Knocked-on Atom). Elles se traduisent généralement par des cascades de déplacement lorsque l'énergie transférée est suffisante, ou des défauts de remplacement dans des composés chimiquement ordonnés. Il convient toutefois de noter que seule une faible partie de l'énergie incidente est transférée au matériau irradié sous forme de défauts ponctuels du réseau ou de désordre chimique. La majorité de cette énergie est dissipée en chaleur ou en phonons. Détaillons maintenant le processus de création de défauts ponctuels.

Si l'énergie  $E$  du faisceau neutronique incident est suffisamment élevé, le PKA est éjecté de son site et va lui-même jouer le rôle de projectile et déplacer d'autres atomes dans la cible. Ceux-ci sont dits atomes secondaires, puis tertiaires, etc... Il y a création d'une cascade de déplacements atomiques. C'est en général au nombre de paires lacune-interstitiel qu'il est convenu de rapporter les dommages liés à l'irradiation.

Nous introduirons ici la notion de déplacements par atome (dpa) qui permet de mesurer les dommages indépendamment de la nature de leur cause (nature et spectre des particules incidentes). Il est ainsi possible de comparer des défauts induits par des irradiations de particules différentes pour un matériau donné. Il faut pour cela modéliser l'interaction d'un neutron avec un atome de la cible.

#### II.3.2.1. Transfert d'énergie

Nous considérons qu'un neutron incident et un atome cible se conduisent dans ce cas comme deux sphères dures lors de leur collision. Nous revenons donc au cas classique d'un choc élastique entre

un projectile d'énergie  $E_1$ , de masse  $m$  et de vitesse  $\vec{v}_1$ , avec une cible de masse  $M$  et de vitesse nulle. Les indices "prime" désigneront par la suite les grandeurs liées à chaque particule après la collision.

Dans le repère du laboratoire, le centre de masse se déplace à la vitesse  $\vec{v}_c = \frac{m}{m+M} \vec{v}_1$ .

Dans le repère du centre de masse, la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement nous permet d'aboutir à la vitesse de la particule cible après la collision ainsi qu'à son angle de diffusion  $\psi$ .

$$\psi = \frac{\pi - \theta}{2} \quad \text{et} \quad v_2' = 2v_c \cos \psi \quad (\text{II-7})$$

L'énergie transférée à la cible par le neutron incident est de  $T = \frac{1}{2} M v_2'^2$ , ce qui donne :

$$T = 4 \frac{mM}{(m+M)^2} E_1 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 4 \frac{mM}{(m+M)^2} E_1 \cos^2 \psi \quad (\text{II-8})$$

La quantité d'énergie maximale transférée correspond à  $\theta=\pi$  (soit  $\psi=0$ ), et vaut :

$$T_{\max} = 4 \frac{mM}{(m+M)^2} E_1 \quad (\text{II-9})$$

Le projectile diffuse après la collision dans la direction  $\phi$  avec l'énergie  $E_1'$  donnés dans le repère du centre de masse par l'équation suivante :

$$\tan \phi = \frac{m}{m+M} \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \quad \text{et} \quad E_1' = \left[ 1 - 4 \frac{mM}{(m+M)^2} \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \right] E_1 \quad (\text{II-10})$$

Nous avons jusque là étudié le cas d'un choc élastique entre deux corps. Lors d'une irradiation, nous avons non plus un projectile incident mais un faisceau constitué de plusieurs particules identiques. De même, la cible ne se limite plus à un seul atome mais à de nombreux atomes cibles. Dans ce cas, apparaît une distribution des angles de diffusion et des énergies transférées dépendant du paramètre d'impact  $b$  (distance minimale entre l'atome cible et la trajectoire du projectile) (figure II-3) de l'interaction et faisant intervenir les sections efficaces d'interaction.

### II.3.2.2. Sections efficaces

#### a) Cas général

Soit  $\phi$  le flux incident, c'est-à-dire le nombre de particules incidentes passant par unité de surface. La section efficace différentielle de diffusion  $\sigma_\theta$  est la densité de probabilité que les particules diffusent dans la direction  $\theta$ .

Le nombre de particules passant avec un paramètre d'impact  $b$  et  $b+db$  est par définition de  $\phi S = \phi 2\pi b db$ . Comme nous le montre la figure (II-1), ces particules ont un angle de diffusion compris entre  $\theta$  et  $\theta+d\theta$ . Soit  $d\Omega$  la surface comprise entre les cônes de sommet  $\theta$  et  $\theta+d\theta$ . Le nombre de particules comprise dans cette surface est de  $\phi \sigma_\theta 2\pi \sin \theta d\theta$  (figure II-2). La conservation du nombre de particules avant et après l'impact nous donne :

$$\sigma_{\theta} = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (\text{II-11})$$

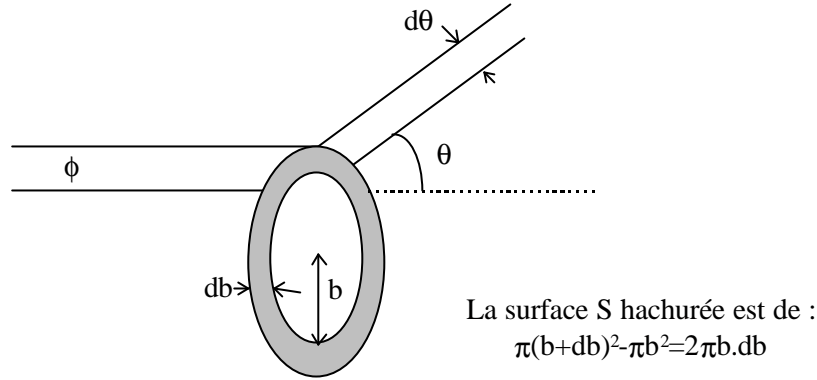


Figure (II-1) : Particules incidentes de paramètre d'impact compris entre  $b$  et  $b+db$

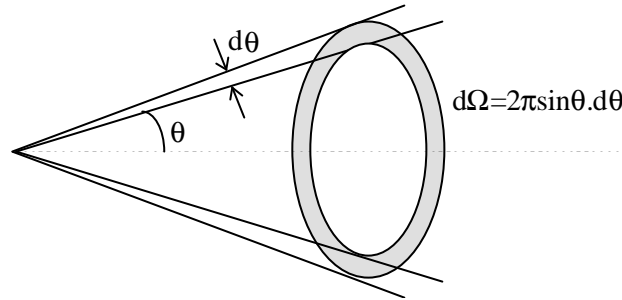


Figure (II-2) : Angles de diffusion du faisceau incident

De même, la probabilité qu'il y ait un transfert d'énergie du projectile à la cible lors du choc est définie par la section efficace différentielle d'énergie donnée par :

$$\frac{d\sigma_T dT}{dT} = \sigma_{\theta} 2\pi \sin \theta d\theta \quad (\text{II-12})$$

En introduisant les équations (II-8) et (II-9), nous obtenons :

$$\frac{d\sigma_T}{dT} = \frac{4\pi}{T_{\max}} \sigma_{\theta} \quad (\text{II-13})$$

La section efficace de déplacement, caractérisant la probabilité que l'énergie transférée crée effectivement un déplacement atomique, est l'intégrale de la section efficace différentielle de transfert d'énergie entre  $E_d$  (énergie en dessous de laquelle aucun déplacement ne peut avoir lieu) et  $T_{\max}$  (énergie transférée maximale) :

$$\sigma_{\text{déplac}} = \int_{E_d}^{T_{\max}} \frac{d\sigma_T}{dT} dT \quad (\text{II-14})$$

#### b) Cas particulier des neutrons

Du fait de leur absence de charge électrique, les neutrons se comportent comme des sphères dures. Nous traitons donc le problème de l'interaction neutron-matière comme des chocs élastiques entre boules rigides (figure II-3). Définissons alors un potentiel  $V(r)$ , appelé potentiel de sphères dures, tel qu'il soit nul lorsque  $b$  est supérieur à la somme des rayons  $R$  du projectile et  $r$  de la cible, et infini lorsque  $b$  est inférieure à la somme des deux rayons. En différentiant la relation liant le paramètre

d'impact  $b$  et l'angle de diffusion du neutron incident et en utilisant l'équation (II-7), nous obtenons une expression de la section efficace de diffusion indépendante de l'angle de déviation du projectile :

$$\sigma_{\theta} = \frac{(r + R)^2}{4} \quad (\text{II-15})$$

D'après l'équation (II-13), nous avons  $\frac{d\sigma_T}{dT} = \frac{\pi(r + R)^2}{T_{\max}}$ , ce qui donne la section efficace totale de transfert d'énergie après intégration entre 0 et  $T_{\max}$  :

$$\sigma_T = \int_0^{T_{\max}} \frac{d\sigma_T}{dT} dT = \pi(r + R)^2 \quad (\text{II-16})$$

Ce résultat confirme bien le fait qu'il ne peut exister d'interaction que si les deux particules se touchent.

La section efficace de création de primaires est alors :

$$\sigma_{\text{déplac}} = \frac{\pi(r + R)^2}{T_{\max}} (T_{\max} - E_d) \quad (\text{II-17})$$

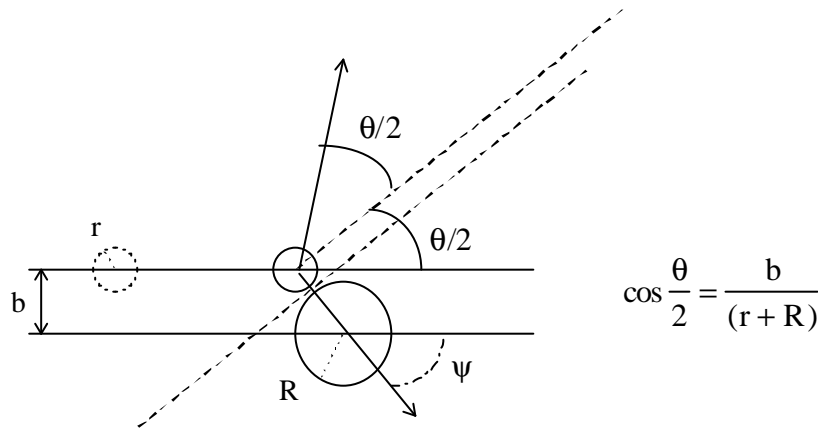


Figure (II-3) : Collision entre des sphères dures : déviation des particules.

Soit  $N_0$  la densité atomique du cristal irradié par des neutrons. Le nombre  $n_{\text{PKA}}$  de PKA produits par unité de temps et de volume par l'interaction est alors de :

$$n_{\text{PKA}} = \phi N_0 \sigma_{\text{déplac}} \quad (\text{II-18})$$

Les calculs de section efficaces, de nombres de cascades de déplacements et d'atomes déplacés par irradiation sont effectués par des codes de calculs tels que TRIM<sup>5</sup> (pour l'irradiation aux ions), DIANE<sup>6</sup> (irradiation aux ions, neutrons et électrons), etc...

### III. DEFAUTS PONCTUELS

Nous précisons que les défauts décrits dans la suite de ce chapitre concernent uniquement les matériaux métalliques (métaux, alliages).

### III.1. NATURE DES DEFAUTS PONCTUELS

#### III.1.1. LACUNE

La lacune est un site atomique vacant ayant une enthalpie de formation  $H_1^f$  comprise entre 0,5eV et 3eV, et une enthalpie de migration  $H_1^m$  de l'ordre de l'électron-volt. La migration d'une lacune se fait par le saut d'un atome voisin vers le site vacant. La lacune se déplace ainsi de proche en proche. Le volume de formation d'une lacune est généralement plus petit que le volume atomique car le réseau tend à se relaxer autour du site vacant. De ce fait, le volume de relaxation autour d'une lacune  $V_1^r$  est faiblement négatif.

#### III.1.2. INTERSTITIEL

Un interstitiel correspond à un atome supplémentaire qui s'insère dans le réseau cristallin. Il a une enthalpie de formation  $H_1^f$  importante de l'ordre de quelques eV, et une faible enthalpie de migration  $H_1^m$  comprise entre 0,05eV et 0,3eV. Le volume de relaxation  $V_1^r$  est ici de l'ordre du volume atomique. Du fait de l'importante distorsion que l'interstitiel impose au réseau, il y a une forte interaction entre l'interstitiel et les atomes du soluté.

### III.2. PROCESSUS ATHERMIQUES DE GUERISON DES DEFAUTS PONCTUELS

Trois phénomènes sont à l'origine de la guérison des défauts primaires :

- la recombinaison mutuelle des paires lacune-interstitiel,
- l'absorption sur les puits (dislocations, joints de grains, surfaces libres...)
- agglomération des défauts ponctuels de même nature. Cela donne lieu à la production de défauts secondaires dont les principaux sont les amas d'interstitiels et les amas lacunaires.

Même à très basse température, lorsque les défauts ponctuels sont immobiles, la concentration en défauts finit par saturer au cours de l'irradiation. Pour de grandes concentrations de défauts, la distance entre les défauts devient de plus en plus faible, ce qui conduit à la recombinaison ou l'agglomération athermique des défauts. En conséquence, le taux d'accumulation des paires de Frenkel à basse température d'irradiation est une fonction parabolique de la forme<sup>7</sup> :

$$\frac{dc}{dt} = \sigma_d \phi (1 - N v_0 c)^2 \quad (\text{III-1})$$

- avec :
- c la concentration de paires de Frenkel
  - $\sigma_d$  la section efficace de création de défauts
  - $\phi$  le flux incident
  - $v_0$  le volume de recombinaison
  - N le nombre d'atomes par unité de volume de la cible

Un second mécanisme athermique contribue à la recombinaison des paires de Frenkel : ce sont les collisions sous le seuil, c'est-à-dire lorsque l'énergie transmise T est inférieure à l'énergie seuil de déplacement  $E_d$  mais supérieure à une énergie minimale  $T_s$ . Considérons une chaîne atomique comportant une lacune. Le transfert d'une faible énergie le long de cette rangée et en direction de la lacune induit le déplacement successif des atomes vers le site vacant. Celui-ci se déplace alors d'une distance égale à la longueur de la rangée. De tels mouvements introduisent des recombinaisons des paires de Frenkel avec un taux variant selon :

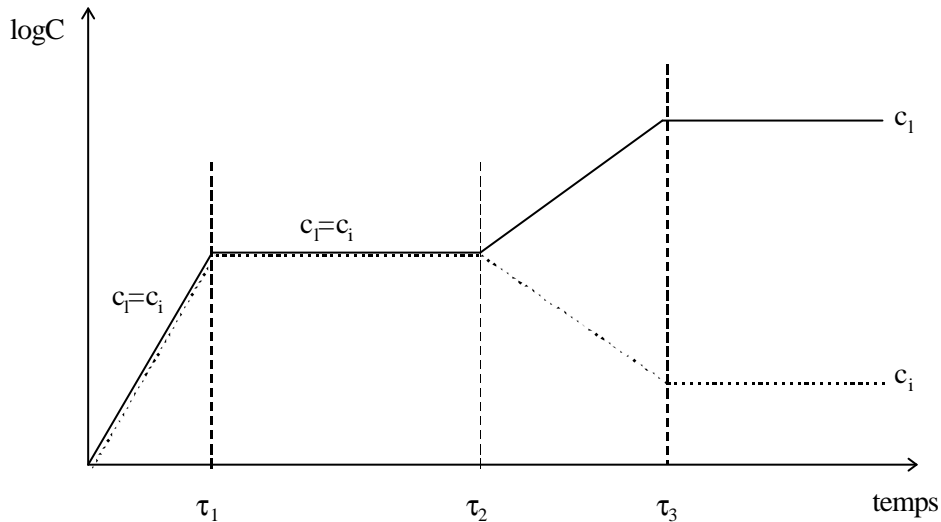
$$\frac{dc}{dt} = -\sigma_s \phi g c \quad (\text{III-2})$$

avec : -  $\sigma_s$  la section efficace d'événements sous le seuil  
 -  $g$  le facteur géométrique caractérisant la recombinaison

### III.3. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES DEFAUTS PONCTUELS AU COURS DU TEMPS

La concentration en défauts ponctuels est le résultat de la compétition entre la production et l'élimination des défauts. Ceci conduit finalement à une évolution de la microstructure du matériau, comme nous le verrons par la suite.

L'évolution au cours du temps de la concentration en lacunes ( $c_l$ ) et interstitiels ( $c_i$ ) est donnée par la figure (III-1) :



*Figure (III-1) : Evolution de la concentration des défauts en fonction du temps.*

Ce diagramme se divise en quatre parties :

- Pour un temps  $t$  compris entre  $\tau_0$  et  $\tau_1$ , la concentration en défauts est trop faible et le temps de diffusion trop court pour que les défauts atteignent les puits de défauts. Il n'y a donc pas encore de recombinaison des défauts entre eux.

- Entre  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , la recombinaison débute mais les défauts n'atteignent pas encore les puits. On a une saturation temporaire de la concentration des défauts.

- Entre  $\tau_2$  et  $\tau_3$ , les défauts les plus rapides atteignent en premier les puits et s'élimine de cette façon : c'est la cas des interstitiels dont la concentration commence à décroître. En conséquence, on observe une augmentation de la concentration des défauts lents (les lacunes), et la recombinaison devient moins efficace.

- Au-delà de  $\tau_3$ , les défauts lents atteignent eux aussi les puits : la concentration des défauts commence à stagner. L'état stable est atteint et se maintient tant que la microstructure reste stable.



## IV. EFFETS DANS LES MATERIAUX METALLIQUES

### IV.1. EFFETS SUR LA MICROSTRUCTURE

Lorsque l'irradiation produit des cascades de déplacements, les défauts ponctuels sont créés de manière hétérogène et sont le plus souvent agglomérés. Environ 15% des lacunes créées se regroupent en amas qui s'effondrent ensuite, alors que les 85% restants se recombinent avec les interstitiels issus de la même cascade. Les interstitiels restants soit s'échappent de la cascade et s'éliminent sur les puits de défauts ou dans les amas lacunaires, soit se regroupent pour former des boucles d'interstitiels.

En général, les interstitiels se regroupent, quelque soit la nature de l'irradiation, en un disque d'atomes entre deux plans denses du réseau : le pourtour de ce disque constitue une boucle de dislocation interstitielle. Les amas lacunaires, en revanche, peuvent être bidimensionnels (boucle lacunaire) ou tridimensionnels (cavités, etc...) et constituer des cavités dont la formation et la croissance induisent une déformation macroscopique du solide. Cette déformation est caractérisée par un changement de volume du solide : c'est le phénomène de gonflement induit par irradiation que nous détaillerons par la suite.

Au cours de l'irradiation, les puits de défauts absorbent aussi bien les lacunes que les interstitiels. Si le nombre de lacunes absorbées diffère du nombre d'interstitiels absorbés, des sites sont créés dans le réseau ou détruits au niveau des puits. Cela se traduit par la croissance de cavités, de boucles de dislocations, d'agglomération des défauts ponctuels et par une augmentation de la densité des dislocations.

### IV.2. EFFETS MACROSCOPIQUES

Les modifications structurales décrites précédemment affectent principalement les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle des matériaux irradiés.

#### IV.2.1. PROPRIETES MECANIQUES

L'irradiation n'a que peu d'effets sur les constantes élastiques du matériau. En revanche, elle modifie fortement les contraintes internes du matériau du fait de l'apparition d'un nombre important de précipités et boucles de dislocations.

L'effet de l'irradiation sur la résistance à la rupture du matériau est déjà plus difficile à déterminer. En ce qui concerne la dureté, le matériau à basse température d'irradiation casse facilement, et la surface de rupture présente un faciès de clivage. A haute température, le matériau devient ductile, la dureté diminue, et la surface de rupture est très déformée. Ceci montre que l'irradiation modifie une transition de phase ductile-fragile en fonction de la température<sup>8</sup>.

#### IV.2.2. CHANGEMENTS DIMENSIONNELS

##### IV.2.2.1. Gonflement

Le gonflement est une dilatation (augmentation de volume) en gardant la forme constante. Il est dû à la présence de cavités et n'apparaît que pour une certaine échelle de température : à basse température, les cavités ne peuvent pas croître car les défauts tendent plutôt à se recombinaison. A haute température, la sursaturation de lacunes à l'origine de la germination des cavités est trop faible.

A l'échelle microscopique, deux étapes interviennent dans le processus de gonflement :

- la germination des cavités dont la fréquence d'apparition (appelé taux de germination) est assez élevée,

- la croissance des cavités qui n'entre en jeu que lorsque la densité des cavités est suffisamment importante pour qu'une lacune rencontre plus facilement un puits qu'une autre lacune à partir de laquelle elle va former un nouveau germe de cavité. Durant la croissance, les lacunes sont absorbées soit par les cavités, soit par les dislocations qui sont généralement les autres puits dominants dans un solide irradié. Il est par ailleurs désormais admis que l'existence d'une attraction préférentielle entre les interstitiels et les dislocations est à l'origine de la croissance des cavités<sup>9</sup> ainsi que du reste de leur germination.

Les impuretés gazeuses jouent également un rôle important dans le gonflement du matériau irradié. Par exemple, les réactions nucléaires (n,α) lors des irradiations aux neutrons thermiques ou rapides donnent lieu à la production de bulles d'hélium<sup>10</sup> qui peuvent elles aussi croître dans le matériau.

#### IV.2.2.2. Croissance

La croissance correspond à un changement de forme du matériau à volume constant. Les cas les plus étudiés sont le graphite, l'uranium et le zirconium, ainsi que leurs alliages.

Contrairement au gonflement, les détails du processus de croissance ne sont pas encore tout à fait établis. Dans les monocristaux de zirconium, la contraction est effectuée le long de l'axe c et la dilatation sur le plan basal. Le modèle le plus traditionnel prévoit la formation de boucles interstitielles dans les plans prismatiques alors que les boucles lacunaires se forment dans le plan basal. Ces boucles semblent être dues à l'effondrement d'un noyau de cascades de collisions. Le rôle des contraintes internes, toujours présentes dans les polycristaux à cause de grains environnants, et des impuretés ne sont pas à négliger dans la formation de ces boucles.

### V. EFFETS SUR NOS SYSTEMES MULTICOUCHES

Pour les calculs qui suivent, nous avons calculé, dans les échantillons multicouches, le nombre global d'atomes de nickel et de titane contenus dans le dépôt (celui-ci est constitué de 500Å de Ni et 500Å de Ti, avec une surface de 1cm<sup>2</sup>). Nous trouvons : 4,62.10<sup>17</sup> atomes de nickel et 2,82.10<sup>17</sup> atomes de titane, ce qui donne un nombre total de 7,44.10<sup>17</sup> atomes dans le dépôt. Nous allons envisager les différents effets possibles et dans chaque cas, regarder l'ordre de grandeur des effets mis en jeu.

#### V.1. TRANSMUTATIONS NUCLEAIRES

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II-1, les réactions nucléaires entraînent des transmutations nucléaires qui vont changer la composition des échantillons. Nous allons estimer l'ampleur de cette variation.

Le nombre de transmutations nucléaires qui auront lieu dans nos échantillons avec nos taux d'irradiation peuvent être estimés de la façon suivante :

Le nombre  $N_p$  de particules α (ou de Y) produites par la réaction (n,α) pour un élément X est :

$$N_p = F_n \sigma_{eff} x_{Z}^A X \quad (V-1)$$

où  $F_n$  est la fluence des neutrons incidents (n/cm<sup>2</sup>),  $\sigma_{eff}$  est la section efficace de la réaction (n,α) (cm<sup>2</sup>), et  $x_{Z}^A X$  est la proportion de l'isotope  ${}^A_Z X$  dans l'élément naturel. Les ordres de grandeurs calculées par la suite pour les réactions nucléaires sont obtenus en considérant que  $x_{Z}^A X = 1$ .

### V.1.1. BILAN DES PRODUITS DES REACTIONS NUCLEAIRES

Nous avons obtenu grâce au code de calcul d'activation FISPACT<sup>11</sup> les produits des réactions nucléaires subies par les matériaux de nos multicouches. Ce code s'appuie sur une base de données, appelée EAF (European Activation File), lui fournissant toutes les réactions nucléaires connues et les sections efficaces de tous les éléments pour chaque type de réaction. A partir du spectre en énergie des neutrons incidents et du profil de concentration du matériau étudié, FISPACT donne alors la filiation engendrée par les noyaux présents dans le matériau.

Nous donnons dans le tableau (V-1) le nombre d'atomes des principaux noyaux-fils produits, en fonction du noyau-père, pour une fluence de  $2,5.10^{19} \text{ n.cm}^{-2}$  et après un temps de décroissance d'un an. Il suffit de multiplier ces valeurs par le rapport des fluences pour obtenir le nombre d'atomes-fils produits pour les autres fluences étudiées.

Noyaux-fils	Noyau-père		
	Ni	C	Ti
H	$1,46.10^{-9}$	$2,37.10^{-15}$	$1,46.10^{-11}$
He	$7,78.10^{-9}$	$7,12.10^{-11}$	$2,39.10^{-12}$
Mn	$5,12.10^{-12}$	--	--
Fe	$7,90.10^{-9}$	--	--
Co	$2,25.10^{-9}$	--	--
Ni	1- $\epsilon$	--	--
Cu	$4,02.10^{-7}$	--	--
Be	--	$2,08.10^{-11}$	--
C	--	1- $\epsilon$	--
Ca	--	--	$1,46.10^{-12}$
Sc	--	--	$2,28.10^{-12}$
Ti	--	--	1- $\epsilon$
V	--	--	$1,90.10^{-7}$
Cr	--	--	$6,34.10^{-15}$

**Tableau (V-1) :** Proportion d'atomes-fils produits par atome-père dans le dépôt sous une fluence de  $2,5.10^{19} \text{ n.cm}^{-2}$

Nous constatons que cet effet est très faible puisque les taux de transmutations sont toujours inférieurs à  $10^{-6}$  transmutations par atome, ce qui conduit à peu de variation de composition des couches.

### V.1.2. POINT SUR LES PARTICULES $\alpha$ CREEES

#### V.1.2.1. Particules $\alpha$ émises dans le dépôt

Nous récapitulons dans le tableau ci-dessous le nombre total de particules d'hélium émises dans le dépôt pour chacune des fluences étudiées :

Fluence ( $\text{n.cm}^{-2}$ )	Nombre total de $\alpha$	Nombres de $\alpha$ émises par atome du dépôt
$2,5.10^{19}$	$3,61.10^9$	$4,85.10^{-9}$
$5,5.10^{19}$	$7,93.10^9$	$1,00.10^{-8}$
$1,2.10^{20}$	$1,73.10^{10}$	$2,30.10^{-8}$

**Tableau (V-2) :** Nombre de particules  $\alpha$  émises dans le dépôt pour chaque fluence

### V.1.2.2. Particules $\alpha$ émises dans le verre

Le code de calcul nous a également permis d'obtenir le nombre de particules  $\alpha$  émises par le substrat de verre contenant 1,5% de  $^{10}\text{B}$  ( $\sigma=3838\text{b}$ ) selon l'équation (V-1). Nous donnons ces valeurs dans le tableau (V-3) ainsi que le nombre de particules  $\alpha$  ayant migré dans le dépôt et n'en sortant pas. Cette deuxième valeur est calculée de la manière suivante :

Notons  $\lambda$  le libre parcours moyen des particules  $\alpha$  (il est de  $7\mu\text{m}$  dans le nickel et de  $11\mu\text{m}$  dans le titane. En supposant que le dépôt est un mélange homogène, nous considérerons qu'il est de  $10\mu\text{m}$  aussi bien dans le verre que le dépôt). Considérons dans le substrat une couche d'épaisseur  $\lambda$  à partir de l'interface ( $z=0$ ) avec le dépôt (figure V-1).

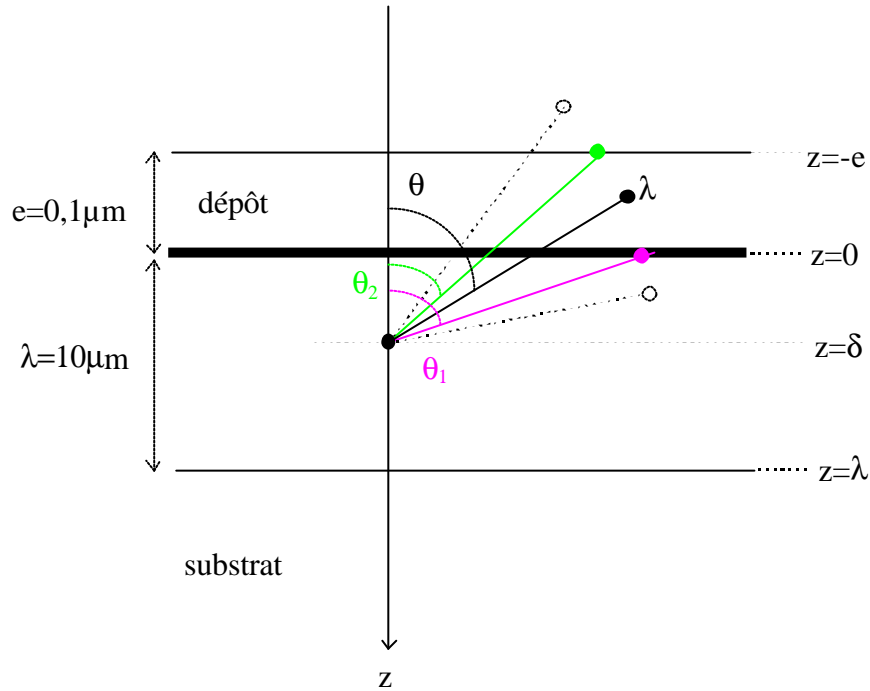


Figure (V-1) : Schéma de la trajectoire d'une particule  $\alpha$  quittant le substrat et restant dans le dépôt

La probabilité qu'une particule, émise de façon isotrope sur une couche située à une profondeur  $\delta$  à l'intérieur de la couche d'épaisseur  $\lambda$ , subisse sa première collision dans le dépôt après avoir traversé l'interface est :

$$p = \int_{\Omega_0} \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \int_{q_2}^{q_1} \sin q dq \int_0^{2\pi} dj = \frac{1}{2} \left( \frac{d+e}{l} - \frac{d}{l} \right) = \frac{e}{2l} \quad (\text{V-2})$$

Si  $\rho$  est la densité volumique des particules émises uniformément dans la couche d'épaisseur  $\lambda$ , le nombre total de particules  $\alpha$  émises dans  $\lambda$ , quittant le substrat et s'arrêtant dans le dépôt est :

$$n_d = \int_0^l \rho p dd = \frac{1}{2} \int_0^l \rho \frac{e}{l} dd = \rho \frac{e}{2} \quad (\text{V-3})$$

Le nombre total de particules émises dans la couche  $\lambda$  étant de  $\rho \cdot \lambda$ , la proportion des particules émises dans la couche d'épaisseur  $\lambda$  et migrant dans le dépôt est de :

$$(\text{V-4})$$

$$\frac{\rho \frac{e}{2}}{\rho \lambda} = \frac{e}{2\lambda} = 5 \cdot 10^{-3}$$

Nous ramenons donc le nombre de  $\alpha$  émises dans le substrat (d'épaisseur totale 1mm) calculé par FISPACT, au nombre de particules dans une couche de 10 $\mu$ m afin de déterminer le nombre de  $\alpha$  ayant traversé l'interface substrat-dépôt.

Fluence (n.cm <sup>-2</sup> )	Nombre total de $\alpha$ émises	Nombre de $\alpha$ quittant le substrat et s'arrêtant dans le dépôt
2,5.10 <sup>19</sup>	2,01.10 <sup>18</sup>	1,00.10 <sup>14</sup>
5,5.10 <sup>19</sup>	4,42.10 <sup>18</sup>	2,21.10 <sup>14</sup>
1,2.10 <sup>20</sup>	9,65.10 <sup>18</sup>	4,82.10 <sup>14</sup>

**Tableau (V-3) :** Nombre de particules  $\alpha$  émises par le verre et nombre de  $\alpha$  ayant migré dans le dépôt, pour chaque fluence

En comparant la dernière colonne de ce tableau avec la première colonne du tableau précédent (V-2), nous constatons que le nombre de particules  $\alpha$  émises par le dépôt est 10<sup>4</sup> fois plus faible que le nombre de particules  $\alpha$  provenant du verre. De ce fait, nous aurons un comportement très différent pour les couches déposées sur Si (sans émission de particules  $\alpha$  due au verre) et celles déposées sur verre.

## V.2. NOMBRE DE DEPLACEMENTS ATOMIQUES

### V.2.1. REACTIONS (n, $\gamma$ )

Elles existent pour tous les atomes présents dans les échantillons, et pour de nombreux isotopes de ces atomes. Les énergies de recul  $T_i$  des produits des réactions (n, $g$ ) sur les atomes de titane, nickel et carbone sont tabulées<sup>12</sup>. Nous calculons ci-dessous pour les différentes fluences  $F$  le nombre de défauts par atome du dépôt produits par les noyaux de recul issus de la réaction (n, $\gamma$ ).

Nous rappelons que le nombre d'atomes de recul  $N_p$  par atome de dépôt est donné par l'équation (V-1), et que le nombre de défauts  $v_d$  créés par atome de recul est donné par l'équation (II-6). Soit  $n_i$  le nombre d'atomes de l'élément  $i$  (Ti, Ni, C) dans le dépôt. Le nombre de défauts créés par cet élément est donné par :  $D_i = n_i \cdot N_p \cdot n_d$ .

Elément	$\sigma_{abs}$ (barn)	$T_i$ (eV)	$N_p$
Ti	6,10	428	8,6
Ni	4,43	567	11,3
C	0,16	1004	20,1

**Tableau (V-4) :** Section efficace, énergie de recul du produit et nombre de défauts par atome de recul après une réaction (n, $g$ ) avec les éléments du dépôt

Le nombre de défauts créés par atome du dépôt est de :  $dpa = \frac{\sum_i D_i}{\sum_i n_i}$ . Nous récapitulons les résultats

pour chaque fluence dans le tableau ci-dessous :

Fluence (n.cm <sup>-2</sup> )	dpa
2,5.10 <sup>19</sup>	1,32.10 <sup>-3</sup>
5,5.10 <sup>19</sup>	2,64.10 <sup>-3</sup>
1,2.10 <sup>20</sup>	5,30.10 <sup>-3</sup>

**Tableau (V-5) :** Nombre de défauts créés lors de la réaction (n, $g$ ) par atome du dépôt

### V.2.2. REACTIONS (n, $\alpha$ )

Comme nous l'avons dit précédemment, les produits  $\alpha$  et Y des réactions (n,  $\alpha$ ) peuvent atteindre des énergies très importantes et créer des défauts atomiques par collision. Parmi les éléments contenus dans nos échantillons, nous avons vu que la réaction (n,  $\alpha$ ) a principalement lieu entre le bore contenu dans le verre ( $\sigma=764b$ ), et trois des isotopes du nickel [ $^{58}\text{Ni}$  ( $\sigma=0.7mb$ ),  $^{59}\text{Ni}$  ( $\sigma=12b$ ) et  $^{61}\text{Ni}$  ( $\sigma=0.05b$ )]. Malgré les faibles sections efficaces des isotopes du nickel par rapport à celle du bore, nous devons néanmoins tenir compte des défauts dus au nickel car le bore provient uniquement du substrat de verre, et non du dépôt. Ces calculs nous permettront alors de différencier le comportement des multicouches en présence ou non de verre.

#### V.2.2.1. Réaction avec le bore contenu dans le verre

Nous supposons que chaque particule  $\alpha$  émise ne crée de déplacements atomiques, dans le dépôt supposé homogène, qu'en fin de trajectoire. Le calcul du nombre de déplacements atomiques dans la multicouche doit donc être fait en ne tenant compte que des particules  $\alpha$  quittant le substrat de verre mais restant dans le dépôt. Le calcul précédent (tableau V-3) nous a donné la proportion de particules  $\alpha$  créant des déplacements atomiques dans le dépôt par rapport au nombre de  $\alpha$  émises par le verre. Sachant que le nombre de déplacements atomiques est d'environ 200 par particule  $\alpha$  émise, et connaissant le nombre total d'atomes présents dans le dépôt, nous obtenons alors pour chaque fluence le nombre de dpa dus aux  $\alpha$  du verre (tableau V-6).

Fluence (n.cm <sup>-2</sup> )	Nombre de dpa dus aux $\alpha$ émis par le B
2,5.10 <sup>19</sup>	2,69.10 <sup>-2</sup>
5,5.10 <sup>19</sup>	5,95.10 <sup>-2</sup>
1,2.10 <sup>20</sup>	1,30.10 <sup>-1</sup>

Tableau (V-6) : Ordres de grandeur des dpa dus au substrat de verre

#### V.2.2.2. Réaction avec les isotopes du nickel

Le calcul du nombre de déplacements induits par la réaction (n, $\alpha$ ) avec les trois isotopes du nickel a été effectué pour le même type d'échantillon<sup>13</sup>. Nous reprenons dans ce paragraphe une partie de résultats obtenus. Outre les particules d'He, cette réaction entraîne la formation de Fe quel que soit l'isotope Ni initial. Le calcul des énergies des particules  $\alpha$  et Fe produites par la réaction est fait pour la fluence de 5,5.10<sup>19</sup>n.cm<sup>-2</sup>.

Les ordres de grandeur des énergies et du nombre de produits sont les mêmes pour les trois isotopes du Ni : le nombre total de  $\alpha$  (ou de Fe) est de 5,5.10<sup>10</sup> $\alpha$ /cm<sup>2</sup>, pour une énergie moyenne des  $\alpha$  de 4MeV et de 280keV pour les Fe.

Produits  $\alpha$  : le nombre de déplacements atomiques  $v_d$  créés par un  $\alpha$  est de 233 dans le nickel et de 217 dans le titane (valeurs obtenues par le programme TRIM<sup>14</sup> où le transport des particules est décrit à partir d'une simulation Monte-Carlo. Ce programme calcule la trajectoire des ions et prend en compte les phénomènes induits par la perte d'énergie des ions durant leur trajectoire). En supposant le dépôt homogène (et non en multicouches), on utilise un ordre de grandeur de  $v_d=200$ . La proportion de  $\alpha$  s'arrêtant dans le dépôt est de 1/400, d'où un nombre total de défauts créés par les  $\alpha$  de 2,7.10<sup>10</sup>défauts/cm<sup>2</sup>. Ce résultat est à comparer au nombre total d'atomes dans le dépôt qui vaut 7.10<sup>17</sup>at/cm<sup>2</sup>, soit 3,8.10<sup>-8</sup> défaut par atome.

Produits Fe : le programme TRIM donne également le nombre de déplacements par atome de Fe est de 5,6.10<sup>3</sup>, soit 3,1.10<sup>14</sup>défauts.cm<sup>-2</sup>, et une proportion de 4,4.10<sup>-4</sup>atome déplacé par atome du

dépôt. On constate que le nombre de défauts créés par ces atomes est beaucoup plus important que celui dû aux  $\alpha$  libérées lors de la réaction.

### V.2.3. CONCLUSION

A partir des calculs précédents, nous constatons que l'essentiel de l'endommagement des couches (en nombre de dpa) va provenir des  $\alpha$  émis par le bore contenu dans le verre. Dans ces conditions, nous allons avoir un comportement très différent entre les échantillons déposés sur verre, et ceux déposés sur Si qui n'auront pas un endommagement aussi élevé. Dans le cas des échantillons déposés sur Si, le nombre total de défauts créés par les produits des réactions  $(n,\alpha)$  et  $(n,\gamma)$  est de l'ordre de  $10^{-3}$  pour toutes les fluences. Cette proportion est trop faible pour avoir une incidence sur les propriétés optiques des systèmes étudiés. En revanche, pour les échantillons déposés sur verre, les dpa varient de  $3.10^{-2}$  pour la fluence la plus faible à  $10^{-1}$  pour la fluence maximale. L'endommagement est donc beaucoup plus grand. Nous allons pouvoir l'observer expérimentalement aussi bien sur les propriétés optiques des couches que sur l'évolution des contraintes internes.

### V.3. INTERDIFFUSION DES COUCHES

Plusieurs études ont été menées sur l'évolution des multicouches Ni/Ti sous l'effet de la température. Elles montrent globalement qu'un traitement thermique entraîne, dans les différents systèmes, la formation d'un mélange Ni-Ti de phase amorphe. De manière générale, la réaction d'amorphisation n'a lieu que lorsque l'enthalpie libre de mélange des deux constituants est fortement négative, et lorsque l'un des corps se diffuse "anormalement" vite dans l'autre. Dans le cas du système Ni/Ti, il a été montré que le coefficient de diffusion du Ni dans le Ti- $\alpha$  (de structure hcp) était très important pour des températures comprises entre 912K et 1141K<sup>15</sup>. En revanche, celui du Ti- $\alpha$  dans le Ni est beaucoup plus faible pour la même gamme de température<sup>16</sup>. De plus, ces études montrent que la nature et la structure de l'interface entre les deux corps influe considérablement sur la formation et la structure du mélange. Nous détaillons maintenant les différents travaux menés sur ce sujet.

Clemens<sup>17</sup> montre en 1986 le rôle déterminant joué par l'interface sur la cinétique de nucléation et la structure de la couche formée. Il a étudié pour cela un empilement périodique Ni/Ti déposé par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat d'oxyde de Si orienté (100). La caractérisation de ce système a été faite par diffraction X et profilométrie Auger avant et après chauffage thermique à 150°C et 325°C. Ses observations sont les suivantes : pour des couches très minces (épaisseur inférieure à 5 plans atomiques), la structure de l'empilement est amorphe avant et après traitement. Pour des empilements dont les épaisseurs sont supérieures à 200 plans atomiques, l'auteur observe avant traitement une structure polycristalline qui devient amorphe après chauffage. Les dépôts d'épaisseurs intermédiaires présentent un ordre structural selon la direction de croissance du dépôt (cohérence structurale) avant le recuit. Après chauffage, il ne se forme aucune phase amorphe. L'auteur a déduit de ces résultats que la formation d'une phase amorphe dépend de l'existence ou non d'un désordre aux interfaces.

En 1990, Hollanders et al<sup>18</sup> déposent, par pulvérisation cathodique magnétron, un empilement de vingt bicouches de 80Å de Ni et 160Å de Ti sur un substrat de Si monocristallin d'orientation (100). Une couche amorphe de SiO<sub>2</sub> introduite entre le substrat et la première couche de Ni sert de barrière de diffusion. Le système est porté à 523K et maintenu progressivement à cette température pendant des durées de 16h et 20h. La caractérisation est faite par diffraction X et microscopie électronique en transmission. Le dépôt ne présente initialement que des textures de fibres très marquées selon les directions (002) pour le Ti hcp, et (111) pour le Ni cfc. Après traitement, aucun changement de texture n'est observé. En revanche, l'évolution (en largeur, intensité et position) du pic du Ni mène à la

conclusion que le Ti s'est dissous de façon non homogène dans le Ni. Cette inhomogénéité induit un gradient de contraintes élastiques dans la couche de Ni. Au cours du temps, l'homogénéisation progressive de la dissolution du titane entraîne une relaxation de la contrainte dans le nickel. Parallèlement à cette dissolution, les auteurs observent une amorphisation des interfaces Ni/Ti ainsi qu'aux joints de grains. Ceci se traduit par une baisse des intensités et un élargissement des pics de diffraction. Une contrainte de tension apparaît à l'interface substrat-dépôt, celle-ci entraînant une contrainte en compression dans les couches profondes de Ti. Le taux d'amorphisation diminuant au cours d'un recuit prolongé, on assiste là encore à une relaxation de contrainte.

Une autre étude menée par White et al<sup>19</sup> porte sur un système élaboré de manière différente. Des feuilles de Ni et Ti (ou Zr) sont laminées séparément, puis les feuillets obtenus sont laminés ensemble afin de constituer des empilements multicouches Ni/Ti et Ni/Zr. Chaque couche présente une épaisseur comprise entre 1000Å et 20000Å. Les échantillons obtenus diffèrent selon la déformation mécanique qu'ils ont subis pendant le laminage. Ils sont ensuite recuits, puis caractérisés par diffraction X et MET. Les auteurs observent dans les deux systèmes Ni/Ti et Ni/Zr la formation d'une phase amorphe d'une épaisseur maximale de 100Å dans le système Ni/Ti, et plus faible dans le système Ni/Zr. Ceci reflète une mobilité différente du Ni dans le Zr et le Ti : le Ni semble moins mobile dans la phase amorphe de Ni-Ti que dans le mélange Ni-Zr.

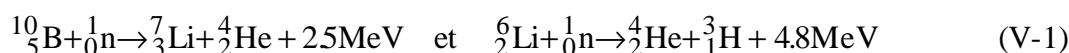
## VI. TENUE DU VERRE DES GUIDES

L'implosion en 1991 de plusieurs éléments de guides de neutrons du réacteur Orphée a conduit à une expertise du verre Borkron utilisé comme substrat. Cette étude a été menée en tenant compte essentiellement de deux phénomènes :

- la fragilisation du verre due à l'irradiation : ceci entraîne des cassures dont l'amorce serait les faces internes du guide,
- le vieillissement naturel du verre due aux contraintes infligées par la pression différentielle et qui peut être accélérée par la pression atmosphérique.

### VI.1. EFFETS D'IRRADIATION

Les deux réactions nucléaires susceptibles de se produire dans les verres irradiés aux neutrons thermiques sont les suivantes :



En réalité, d'autres réactions ( $\text{n}, \alpha$ ) sont possibles avec  ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{28}\text{Si}$ ,  ${}^{29}\text{Si}$  et  ${}^{30}\text{Si}$ , mais nous les négligerons car leurs sections efficaces sont beaucoup plus faibles que celles des deux réactions mentionnées. Le borkron contenant une très faible concentration en Li, nous nous intéresserons principalement à la première réaction. Par son intermédiaire, l'action des neutrons thermiques sur le verre au bore se résume ainsi :

- formation d'atomes d'impuretés du fait des transmutations nucléaires,
- déplacements atomiques : un changement et une distorsion du tétraèdre  $\text{SiO}_4$  est en particulier observé,
- ionisation : les produits des réactions nucléaires interagissent avec les nuages électroniques pour former des atomes à l'état excité.

En conséquence, des modifications de certaines propriétés physiques sont observées dans les verres irradiés. Parmi les effets connus, nous nous intéresserons principalement à la variation de la masse



volumique et la variation des modules d'élasticité, en particulier du module d'Young, ces grandeurs étant plus particulièrement liées aux phénomènes de casse observés dans les éléments de guides.

Paymal<sup>20</sup> a étudié ces variations en fonction de la composition des verres et de la fluence d'irradiation atteinte (entre  $10^{17}$  et  $5.10^{18}$  n.cm<sup>-2</sup>). Il a appliqué aux verres la théorie des pointes thermiques décrivant le sillage d'une particule dans un matériau. Cette théorie suppose que l'énergie cédée au matériau par la particule en cours de ralentissement est libérée d'un seul coup sous forme de chaleur dans un volume restreint. Elle se disperse ensuite selon les lois classiques de la conductibilité thermique. Au début du parcours de ralentissement, pas d'échauffement notable du matériau n'est observé alors que la température s'élève davantage en fin de parcours. Ceci conduit à la formation d'une zone en expansion (état trempé) appelée "grain", autour d'une zone en contraction (état compacté) appelée "coquille" due à la compression de la zone dilatée sur son alentour. Ces zones de déplacement entraînent la création de figures de dislocations et de déformations plastiques. C'est à ces zones affectées par l'irradiation que Paymal attribue l'augmentation de densité : la configuration du tétraèdre SiO<sub>4</sub> serait modifiée de telle façon que la structure devienne plus compacte malgré une augmentation des distances Si-O due à l'élévation de température.

#### VI.1.1. VARIATION DE LA MASSE VOLUMIQUE

Une étude antérieure<sup>21</sup> a montré que de façon générale, la densité a tendance à croître pendant les irradiations faibles ( $<10^{17}$  n.cm<sup>-2</sup>). Ensuite, pour des doses supérieures à  $10^{18}$  n.cm<sup>-2</sup>, elle continue à croître, ou parfois au contraire diminue jusqu'à des valeurs nettement plus faibles qu'à l'origine. Cette différence de comportement est due, en première approximation, à deux actions simultanées :

- la compaction attribuée aux pointes thermiques entraîne une augmentation de la densité
- la diminution de densité est due à un effet de trempe qui donne au verre une structure à haute température.

La différence de comportement des différents verres serait due au rapport O/Si qui varie suivant la teneur et la nature des ions alcalins.

#### VI.1.2. VARIATION DU MODULE D'YOUNG

Le module d'Young des verres dépend beaucoup de leur composition et sa variation sous irradiation avec les doses reçues est fonction de la quantité d'alcalins.

Pour des fluences inférieures à  $10^{17}$  n.cm<sup>-2</sup>, le module d'Young décroît rapidement<sup>22</sup>. Cette variation peut s'expliquer par des changements structuraux analogues à ceux qui apparaissent après une faible augmentation de température. Mais les changements de structure dus à l'irradiation sont irréversibles car les distorsions du tétraèdre SiO<sub>4</sub> ne permettent pas aux distances interatomiques de reprendre leurs valeurs initiales. Il en résulte des forces de liaisons plus fortes, une configuration moins régulière et une augmentation du nombre d'ions métastables.

A des doses élevées ( $>10^{18}$  n.cm<sup>-2</sup>), la compaction entraînant une augmentation de la densité est dominée par l'effet de trempe qui tend à la réduire. Celui-ci entraîne également la décroissance du module d'Young d'un ordre de grandeur similaire à celle obtenue par la traditionnelle trempe à chaud.

### VI.2. VIEILLISSEMENT NATUREL DU VERRE

Les deux faces des verres sont usinées de manière différentes dans les guides de neutrons. La paroi interne est soumise à un fraisage et un polissage, alors que la face externe ne subit qu'un fraisage. Le fraisage du verre consiste à passer sur la surface du verre une meule diamantée. La force appliquée sur une très petite surface de verre crée une ou plusieurs fissures dont le croisement entraîne l'enlèvement d'un éclat de verre. Ces fissures disparaissant uniquement au polissage, la paroi externe non polie du

verre est soumise à une contrainte liée à ces microfissures ainsi qu'à la corrosion atmosphérique et la pression différentielle (en effet, l'intérieur du guide, et donc la paroi interne du substrat, est sous vide).

La corrosion du verre entraîne la croissance lente des fissures existant en surface. Il en résulte une diminution de la solidité des verres avec le temps. Compte tenu des doses d'irradiation reçues ( $>10^{18} \text{ n.cm}^{-2}$ ), la masse volumique aurait dû augmenter, alors qu'on observe au contraire une compaction. En fait, cette compaction a eu lieu de manière inhomogène et s'est limité à quelques microns sous la surface interne. Ce phénomène est donc générateur de contraintes ne pouvant pas se libérer du fait de l'épaisseur des dalles et de leur collage sur les autres pièces. C'est pour cette raison que la surface interne est placée en extension et se trouve fragilisée. Ces contraintes en extension s'ajoutent aux contraintes dues à la pression atmosphérique sur la face opposée. L'ensemble va avoir tendance à accélérer le processus de propagation de fissures dans l'ensemble du système.

### VI.3. CONCLUSION

D'après cette expertise, l'origine de la rupture du substrat des éléments de guides serait essentiellement due à l'irradiation neutronique, dont les effets sur le verre dépendent toutefois de la teneur en bore de celui-ci. Dans le cas précis étudié, l'irradiation aux neutrons fragilise le verre en provoquant d'une part des amorces de rupture, et d'autre part une augmentation notable des contraintes en extension de la surface interne des dalles. Cette contrainte s'ajoute à celle créée par la mise sous vide de la cavité interne du guide, et donc la pression atmosphérique s'exerçant sur la face intérieure. Les fissures tendent à se propager dans l'épaisseur du verre d'autant plus vite que la contrainte en extension les élargit, entraînant l'absorption par la fissure des molécules de gaz résiduelles.

Bien que cela n'ait pas été corroboré par les expériences effectuées, il semblerait également qu'une fluence de l'ordre de  $10^{18} \text{ n.cm}^{-2}$  soit un seuil au-delà duquel le guide de neutrons commence à perdre ses performances optiques par le début d'un "faiénçage" induisant une perte d'efficacité en réflexion spéculaire.

La seconde cause de casse qui avait été envisagée, l'inhomogénéité du verre et la propagation des fissures créées par l'usinage du verre, n'a absolument pas été confirmée lors des expertises des guides détériorés G3 et G6 du réacteur Orphée. En effet, le calcul de la vitesse de propagation d'une fissure d'usinage de  $10 \mu\text{m}$  de long a abouti à des durées très importantes.

BIBLIOGRAPHIE.

- <sup>1</sup> Jean Bussac, Paul Reuss, "*Traité de Neutronique*", Collection Enseignement des Sciences, 1978.
- <sup>2</sup> Régine Leguay, thèse de l'Université de Paris-Sud, Faculté d'Orsay, rapport CEA-R-5687, 1995
- <sup>3</sup> E. Balanzat, S. Bouffard, "*Materials under Irradiation*", Solid State Phenomena, ed. A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier & J. Davenas, Trans Tech Publications, 1993, p. 14-30
- <sup>4</sup> Leguay R., Dunlop A. Dunstetter F., Lorenzelli N., Braslau A., Bridou F., Corno J., Pardo B., Chevallier J., Colliex C., Menelle A., Rouvière J.L., Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B, **106**, 1996, p.28-33
- <sup>5</sup> J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nuc. Inst. and Methods , **174**, 257, 1980
- <sup>6</sup> D. Simeone, rapport CEA DMT n°96/401, LEMA n°96/085, 1996.
- <sup>7</sup> A. Barbu, G. Martin, "*Materials under Irradiation*", Solid State Phenomena, ed. A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier & J. Davenas, Trans Tech Publications, 1993, p. 180-185.
- <sup>8</sup> A. Barbu, G. Martin, "*Materials under Irradiation*", Solid State Phenomena, ed. A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier & J. Davenas, Trans Tech Publications, 1993, p. 214-224.
- <sup>9</sup> P. Dubuisson, thèse de l'Université de Paris-Sud, Faculté d'Orsay, 1985, rapport CEA R-5363, 1986.
- <sup>10</sup> W. N. McElroy, H. Farrar IV, Proc. Int. Conf. "*Radiation induced voids in metals*", eds AEC Symposium Series (Conf-710601), Albany, N. Y., 1971, p.187.
- <sup>11</sup> R. A. Forrest, "*Final Report : Modification of FISPACT Activation Code*", AEA Fus 153, (Euratom/UKAEA Fusion Association), May 1991.
- <sup>12</sup> R. R. Coltman, C.E. Klabunde, D.L. McDonald, and J.K. Redman, J. Appl. Phys., **33**, 12, p. 3509-3522, 1962.
- <sup>13</sup> B. Ballot, thèse de l'université de Paris XI, Faculté d'Orsay, 1995
- <sup>14</sup> N. V. Doan, F. Rossi, "*Materials under Irradiation*", Solid State Phenomena, ed. A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier & J. Davenas, Trans Tech Publications, 1993, p. 95-96
- <sup>15</sup> G. M. Hood, J. Schultz, Philos. Mag., **26**, 1972, p. 329-336.
- <sup>16</sup> R. A. Martin, Trans Aime, **206**, 1956, p. 567.
- <sup>17</sup> B. M. Clemens, Phys. Rev. B, **33**, 11, 1986, p. 7615-7624.
- <sup>18</sup> M. A. Hollanders, B. J. Thijsse, E. J. Mittemeijer, Phys. Rev. B, **42**, 9, 1990, p. 5481-5494.
- <sup>19</sup> B. E. White Jr, M. E. Patt, E. J. Cotts, Phys. Rev. B, **42**, 17, 1990, p. 11017-11026.
- <sup>20</sup> J. Paymal, thèse Paris, 1962.
- <sup>21</sup> C. N. Prasada Rao, R. O., 45, 9, p.303-403, 1966.
- <sup>22</sup> J. Paymal, P. Leclerc, J. Amer. Cer. Soc., **17**, 11, 1962, p. 548-554.

## ***CHAPITRE II.***

### ***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

<b>I. REFLECTIVITE DE NEUTRONS.....</b>	<b>32</b>
I.1. Introduction.....	32
I.2. Réflexion sur une surface plane .....	34
I.2.1. Calcul de l'indice de réfraction n.....	35
I.2.2. Le paramètre de coupure $q_c$ .....	35
I.2.3. Calcul de $q_n$ .....	35
I.3. Réflexion dans des milieux quelconques .....	36
I.4. Quelques exemples de calcul de réflectivité .....	36
I.4.1. Réflectivité de Fresnel.....	36
I.4.2. Cas général : milieu stratifié déposé sur un substrat infini.....	37
I.4.3. Applications à des cas particuliers .....	39
I.4.4. Les supermiroirs .....	41
I.5. Traitement des courbes de réflectivité.....	43
I.5.1. Période de l'empilement, rapport de l'épaisseur de Ni sur la période.....	44
I.5.2. Densités de longueur de diffusion.....	44
I.5.3. Rugosités d'interfaces.....	44
I.6. Dispositif expérimental.....	46
I.6.1. Principe de la mesure .....	46
I.6.2. Le réflectomètre EROS .....	46
<b>II. DETERMINATION DE CONTRAINTES PAR DIFFRACTION X .....</b>	<b>47</b>
II.1. Rappels de mécanique.....	48
II.2. Principe de la méthode.....	48
II.2.1. Cas des matériaux isotropes.....	49
II.2.2. Cas des matériaux monocristallins' .....	50
II.2.3. Cas des matériaux très texturés.....	51
II.3. Dispositif expérimental.....	54
II.3.1. Appareillage .....	54
II.3.2. Réglages .....	55
II.3.3. Principe de mesures .....	55
<b>III. CARACTERISATIONS STRUCTURALE ET OPTIQUE.....</b>	<b>56</b>
III.1. Détermination de la texture par diffraction X : figures de pôles .....	56
III.2. Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) .....	57
III.2.1. Introduction.....	57
III.2.2. Interaction photons-matière .....	57
III.2.3. EXAFS.....	58
III.3. Réflectivité de rayons X.....	62
<b>IV. MESURE DU RAYON DE COURBURE PAR LASER.....</b>	<b>62</b>
<b>V. MESURES PAR FAISCEAU FAISCEAUX D'IONS.....</b>	<b>63</b>
V.1. Rappels sur les interactions rayonnement-matière .....	64
V.1.1. Généralités .....	64
V.1.2. Diffusion élastique .....	64
V.2. ERDA.....	65
V.2.1. Principe .....	65
V.2.2. Dispositif expérimental.....	66
V.2.3. Simulation des spectres en énergie .....	67

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous allons présenter dans ce chapitre les différentes techniques que nous avons utilisées au cours de ce travail. La réflectivité de neutrons nous a permis de déterminer, avant et après irradiation, l'épaisseur de chaque couche, l'état des interfaces mais surtout de suivre l'évolution des propriétés réfléchissantes des systèmes au cours de l'irradiation. Nous nous sommes intéressés à un aspect plus mécanique en déterminant par diffraction de rayons X les contraintes moyennes dans chaque couche. En effet, l'irradiation induit généralement des variations de contraintes dans les matériaux, et ces variations peuvent entraîner un décollement ou une détérioration du dépôt. La mesure par laser du rayon de courbure des échantillons nous a permis de comparer la contrainte moyenne dans chaque type de couche, à la contrainte globale du dépôt. L'étude structurale des systèmes a été effectuée par diffraction de rayons X et spectrométrie d'absorption X. Ces techniques donnent respectivement des informations sur l'ordre à moyenne et courte distances. Enfin, nous avons mené à bien une analyse des profils chimiques de nos échantillons. La rétrodiffusion de Rutherford avait pour but de vérifier l'importance de l'interdiffusion entre les couches, et la spectrométrie de recul élastique nous a permis de déterminer la teneur en hydrogène dans les dépôts.

### I. REFLECTIVITE DE NEUTRONS

#### I.1. INTRODUCTION

Les phénomènes intervenant en réflectivité de neutrons sont décrits par des équations mathématiques formellement similaires à celles de Maxwell en électromagnétisme. L'intensité réfléchie par la cible suit ainsi les mêmes lois que l'électromagnétisme. Il est alors possible de définir, en réflectivité de neutrons, des coefficients identiques à ceux de l'électromagnétisme : coefficient de transmission, d'absorption, de réflexion, indice...

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique arrive sur la surface d'un échantillon caractérisé par son indice de réfraction  $n$ , une partie de ce rayonnement est réfléchie, et l'autre est transmise. La partie réfléchie peut être utilisée pour obtenir des informations sur les propriétés macroscopiques du matériau analysé. Dans ce but, le coefficient de réflexion (ou réflectivité) est défini comme étant le rapport d'énergie entre l'onde réfléchie et l'onde incidente.

Par la suite, nous traiterons l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière d'un point de vue ondulatoire. Le milieu sera représenté par une succession de tranches  $m$  dont l'indice sera l'indice moyenné à l'intérieur de la tranche considérée. On obtient ainsi un profil d'indice, l'indice variant en fonction de la distance  $z$  à la surface de l'échantillon.

Considérons un rayonnement arrivant sur l'échantillon avec un angle incident de  $\theta_0$ , et dont le champ électrique  $\mathbf{E}$  est perpendiculaire au plan d'incidence. L'échantillon est caractérisé par son indice  $n(z)$ . Celui-ci vérifie l'équation différentielle suivante, obtenue à partir des équations de Maxwell appliquées à  $\mathbf{E}^1$  :

$$\frac{d^2 \mathbf{E}}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \left[ n^2(z) - n_0^2 \cos^2 \theta_0 \right] \mathbf{E} = 0 \quad (\text{I-1})$$

avec  $\omega$  la pulsation de l'onde électromagnétique,  $c$  la vitesse de la lumière et  $n_0$  l'indice du milieu extérieur.

Les conditions aux limites sont données par la continuité des composantes tangentielles des champs électrique  $\mathbf{E}$  et magnétique  $\mathbf{B}$ . A l'interface  $z=0$ , le champ électrique et sa dérivée par rapport à  $z$  doivent donc être continues. A l'extérieur de l'échantillon ( $z < 0$ ) d'indice  $n_0$ , la solution de l'équation précédente est de la forme :

$$\mathbf{E}(z) = A e^{iqz} + B e^{-iqz} \quad \text{avec} \quad q = \frac{\omega}{c} n_0 \sin \theta_0 \quad (\text{I-2})$$

La réflectivité vaut alors :

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} \quad \text{et} \quad 0 < R < 1$$

Les neutrons n'étant pas des particules chargées, il n'y a pas d'interaction entre les neutrons et les charges présentes dans la matière. En revanche, ils interagissent par l'intermédiaire de l'interaction forte avec les noyaux atomiques de l'échantillon.

Cette interaction est caractérisée par la section efficace de collision  $\sigma$ . En effet, un neutron arrivant dans la cible peut :

- ne rencontrer aucun noyau atomique
- être absorbé par les atomes (réaction de capture)
- entrer en collision avec un noyau

Ces informations sont données par  $\sigma$ .

Pour chaque élément, on définit la longueur de diffusion cohérente<sup>2</sup> par :

$$b = \sqrt{\frac{\sigma_s}{4p} - \left( \frac{\sigma_a}{2l} \right)^2} \quad (\text{I-3})$$

où : -  $\sigma_s$  est la section efficace totale de diffusion, qui détermine le nombre moyen de neutrons diffusés par neutron incident et par atome

-  $\sigma_a$  est la section efficace d'absorption, qui détermine le nombre moyen de neutrons absorbés par neutron incident et par atome

-  $\lambda$  la longueur d'onde associée aux neutrons incidents

Soit  $N$  la densité de noyaux dans l'élément de volume sondé. Le matériau analysé est caractérisé par sa densité de longueur de diffusion  $Nb$ . La mesure du coefficient de réflexion fournit des informations sur le profil d'indice (et donc de  $Nb$ ) de la cible perpendiculairement à sa surface.

Nous détaillerons ensuite le calcul de la réflectivité  $R$  dans plusieurs configurations de réflexion : réflexion sur un substrat, puis sur un milieu stratifié déposé sur le substrat avec les cas particuliers des bicouches, des monochromateurs et des supermiroirs.

## I.2. REFLEXION SUR UNE SURFACE PLANE

Considérons maintenant un faisceau de neutrons, de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $k=2\pi/\lambda$  (sa projection  $q=k.\sin\theta$  sur l'axe  $z$  est appelée vecteur de diffusion), arrivant avec une incidence  $\theta_0$  sur un échantillon semi-infini d'indice de réfraction  $n$ .

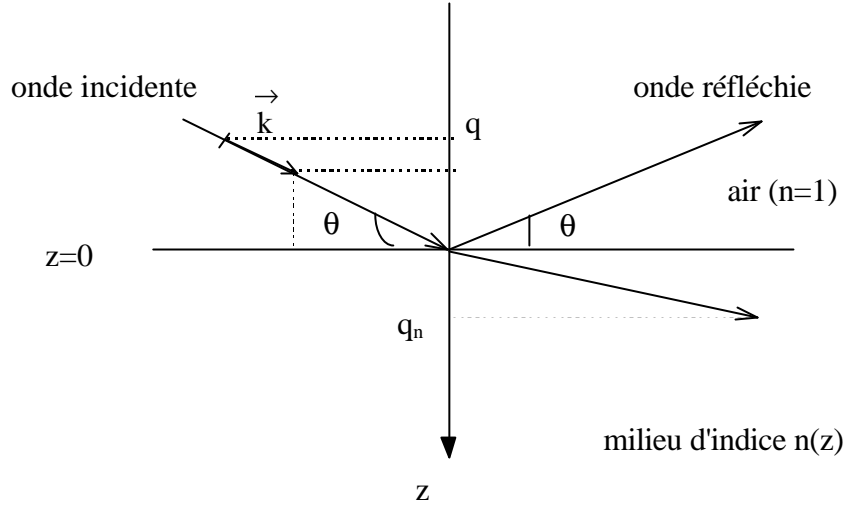


Figure (I-1) : Réflexion de neutrons sur une surface plane

La dualité onde-corpuscule nous permet de décrire les neutrons par une fonction d'onde stationnaire obéissant à l'équation de Schrödinger  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$  et dont les dépendances

temporelle et spatiale peuvent être séparées :  $\Psi(\vec{r}, t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \psi(\vec{r})$ .

La fonction d'espace  $\psi(\vec{r})$  vérifie l'équation :

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad , \quad \text{soit} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\vec{r}) + [E - V(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0 \quad (I-4)$$

où : -  $E$  est l'énergie incidente des neutrons

- $V$  le potentiel d'interaction entre les neutrons et la matière
- $m$  la masse du neutron

On suppose le milieu (et donc  $V$ ) invariant dans le plan  $(xy)$  parallèle à la surface. Le potentiel  $V$  engendré par l'échantillon ne variant que selon la direction  $z$  perpendiculaire à la surface, nous pouvons séparer les variables d'espace  $x, y, z$  et écrire l'équation de Schrödinger spatiale<sup>3</sup> (I-4) en fonction de  $z$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + [E - V(z)]\psi(z) = 0 \quad (I-5)$$

Nous définirons  $V(z)$  tel qu'il soit nul à l'extérieur de l'échantillon :

$$V(z) = \begin{cases} 0, & z \leq 0 \\ V_0, & z > 0 \end{cases} \quad , \quad \text{avec} \quad V_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m} Nb \quad \text{le pseudo-potentiel de Fermi} \quad (I-6)$$



### I.2.1. CALCUL DE L'INDICE DE REFRACTION n

Soit  $K$  le vecteur d'onde des neutrons à l'intérieur de l'échantillon.

L'énergie totale  $E$  du système vaut :

$$E = \begin{cases} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & , \quad z \leq 0 \\ \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + V_0, & z > 0 \end{cases} \quad (I-7)$$

La conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + V_0 \Rightarrow \begin{cases} k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ K^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0) \end{cases} \quad (I-8)$$

Par définition, l'indice de réfraction<sup>4</sup> est  $n=K/k$ . Ceci donne, d'après les équations (I-7) et (I-8):

$$\boxed{n^2 = 1 - \frac{I^2}{p} Nb} \quad (I-9)$$

### I.2.2. LE PARAMETRE DE COUPURE $q_c$

La réflexion du faisceau de neutrons sur la surface de l'échantillon sera régie par la loi de Descartes :  $n_{\text{air}} \cos \theta_0 = n \cos \theta_n$ . Avec  $n_{\text{air}}=1$  et  $\theta_n$  l'angle du faisceau avec la surface dans le milieu  $n$ , nous obtenons :  $\cos \theta_0 = n \cos \theta_n$ .

Pour des valeurs de  $n < 1$ , on aura donc réflexion totale jusqu'à l'angle de coupure  $\theta_c$ . Il est défini de manière à avoir  $\theta_n = 0$ , soit  $\cos \theta_n = 1$ , à  $\theta_0 = \theta_c$ .

A l'angle de coupure, nous avons :  $\cos \theta_c = n \Rightarrow 1 - \sin^2 \theta_c = n^2$ , où  $n^2$  est donné par l'équation (I-9). On peut alors définir le paramètre de coupure  $q_c$  par :

$$\boxed{q_c = \frac{2p}{I} \sin \theta_c = \frac{2p}{I} \left( I \sqrt{\frac{Nb}{p}} \right) = \sqrt{4pNb}} \quad (I-10)$$

### I.2.3. CALCUL DE $q_n$

Nous rappelons que le potentiel  $V$  vaut  $V_0$  dans le milieu d'indice  $n$  caractérisé par  $Nb$ .

L'équation de Schrödinger pour la fonction  $\psi(z)$  devient alors :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 y}{dz^2} + \left( \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \frac{2p \hbar^2 Nb}{m} \right) y = 0 \Rightarrow \frac{d^2 y}{dz^2} + (q^2 - 4p Nb) y = 0 \quad (I-11)$$

On peut donc définir le vecteur de diffusion  $q_n$  dans le milieu  $n$  par:

$$\boxed{q_n^2 = q^2 - 4\pi Nb = q^2 - q_c^2} \quad (I-12)$$

L'équation de Schrödinger peut alors s'écrire de façon simplifiée :

$$\frac{d^2 \mathbf{y}}{dz^2} + q_n^2 \mathbf{y} = 0 \quad (\text{I-13})$$

La solution  $\psi_n$  vérifiant cette relation dans le milieu d'indice  $n$  est de la forme :

$$\mathbf{y}_n(z) = A_n e^{iq_n z} + B_n e^{-iq_n z} \quad (\text{I-14})$$

### I.3. REFLEXION DANS DES MILIEUX QUELCONQUES

De manière plus générale, considérons la propagation d'une onde plane associée aux neutrons d'un milieu homogène  $m$  vers un autre milieu homogène  $m+1$ .

Les solutions de l'équation de Schrödinger (I-13) sont :

$$\begin{cases} \psi_m(z) = A_m e^{iq_m z} + B_m e^{-iq_m z} & \text{dans le milieu } m \\ \psi_{m+1}(z) = A_{m+1} e^{iq_{m+1} z} + B_{m+1} e^{-iq_{m+1} z} & \text{dans le milieu } m+1 \end{cases} \quad (\text{I-15})$$

où  $q_m^2 = q^2 - 4\pi N b_m$

Les conditions de continuité de la fonction d'onde et sa dérivée première par rapport à  $z$  à l'interface  $z_m$  entre les deux milieux nous permettent d'écrire :

$$\begin{cases} \mathbf{y}_m(z_m) = \mathbf{y}_{m+1}(z_m) = u(z_m) \\ \mathbf{y}'_m(z_m) = \mathbf{y}'_{m+1}(z_m) = u'(z_m) \end{cases} \quad (\text{I-16})$$

Les coefficients  $A_m$  et  $B_m$  s'expriment alors par :

$$\begin{cases} A_m = \frac{iq_m u(z_m) + u'(z_m)}{2iq_m} e^{-iq_m z_m} \\ B_m = \frac{iq_m u(z_m) - u'(z_m)}{2iq_m} e^{iq_m z_m} \end{cases} \quad (\text{I-17})$$

Par définition, la réflectivité en  $z_m$  est le rapport de l'intensité  $|B_m|^2$  de l'onde réfléchie par le milieu  $m+1$ , sur l'intensité  $|A_m|^2$  de l'onde incidente provenant de  $m$  :

$$R = \frac{|B_m|^2}{|A_m|^2} = \left| \frac{1 - \frac{u'(z_m)}{iq_m u(z_m)}}{1 + \frac{u'(z_m)}{iq_m u(z_m)}} \right|^2 \quad (\text{I-18})$$

### I.4. QUELQUES EXEMPLES DE CALCUL DE REFLECTIVITE

#### I.4.1. REFLECTIVITE DE FRESNEL

Remplaçons le milieu  $m$  par l'air d'indice 1, et le milieu  $m+1$  par un substrat d'indice  $n_s$ . La réflectivité est dans ce cas appelée réflectivité de Fresnel ( $R_F$ ).

Les fonctions d'ondes sont :

$$\begin{cases} \psi_{\text{air}}(z) = A e^{iqz} + B e^{-iqz} & , \text{ dans l'air} \\ \psi_s(z) = A_s e^{iq_s z} + B_s e^{-iq_s z} & , \text{ dans le substrat} \end{cases} \quad (\text{I-19})$$

Le substrat étant d'une épaisseur infinie, aucune partie de l'onde  $\psi_s$  ne sera réfléchiée par  $z=\infty$  : le facteur  $B_s$  est alors nul. De plus la fonction d'onde est normalisée, ce qui impose  $A_s=1$ . Donc :

$$\psi_s(z) = e^{iq_s z} \quad , \quad \text{dans le substrat} \quad (\text{I-20})$$

Les équations de continuité à l'interface  $z=0$  nous permettent de déterminer A et B :

$$\begin{cases} \psi_{\text{air}}(0) = \psi_s(0) \\ \psi'_{\text{air}}(0) = \psi'_s(0) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A + B = 1 \\ iq(A - B) = iq_s \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A = \frac{q + q_s}{2} \\ B = \frac{q - q_s}{2} \end{cases} \quad (\text{I-21})$$

La réflectivité de Fresnel est alors :

$$R_F = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left| \frac{q - q_s}{q + q_s} \right|^2 = \left| \frac{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{q_c}{q}\right)^2}}{1 + \sqrt{1 - \left(\frac{q_c}{q}\right)^2}} \right|^2 \quad (\text{I-22})$$

en introduisant l'expression de  $q_c$  donnée par l'équation (I-10).

Cette relation peut également s'écrire sous la forme :

$$R_F = \frac{\left| q - \sqrt{q^2 - q_c^2} \right|^2}{\left| q + \sqrt{q^2 - q_c^2} \right|^2} , \text{ en posant } \sqrt{q^2 - q_c^2} = \alpha + i\beta , \text{ avec } \alpha, \beta \in \Re \quad (\text{I-23})$$

Le plateau de réflexion totale est atteint si  $R_F=1$ , soit  $\alpha=0$ . Nous avons alors :  $q^2 - q_c^2 = -\beta^2$ . Sachant que  $\beta$  est un nombre réel, nous en déduisons qu'il n'y a réflexion totale que si :

$$q^2 - q_c^2 < 0 \Rightarrow q < q_c \quad , \quad \text{soit } q < \sqrt{4\pi N b} \quad (\text{I-24})$$

#### I.4.2. CAS GENERAL : MILIEU STRATIFIÉ DÉPOSÉ SUR UN SUBSTRAT INFINI

Soit un échantillon composé de plusieurs couches  $m$  d'épaisseur  $d_m$  déposées sur un substrat. Les interfaces entre les couches successives sont placées en  $z_m$ .

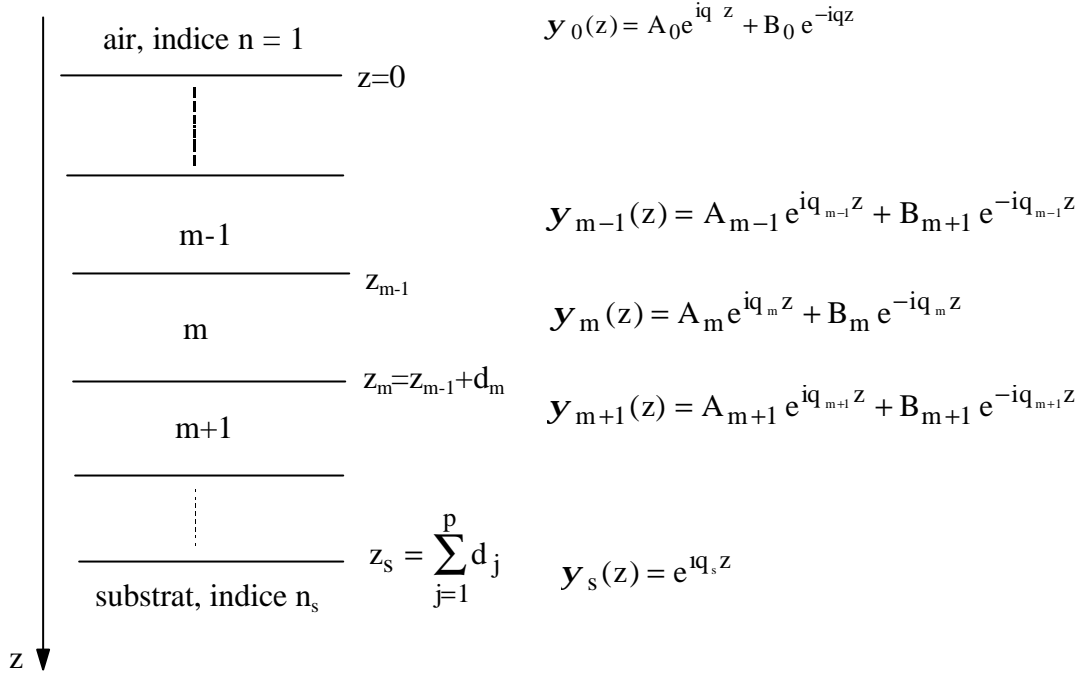


Figure (I-2) : Réflexion dans un milieu stratifié

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- continuité de la fonction d'onde :  $y_m(z_m) = y_{m+1}(z_m) = u(z_m)$
- continuité de sa dérivée :  $y'_m(z_m) = y'_{m+1}(z_m) = u'(z_m)$

Calculons  $u(z_{m-1})$  et  $u'(z_{m-1})$  en fonction de  $u(z_m)$  et  $u'(z_m)$  :

Continuité en  $z_m$  :

$$\begin{cases} u(z_m) = A_m e^{iq_m z_m} + B_m e^{-iq_m z_m} = A_{m+1} e^{iq_{m+1} z_m} + B_{m+1} e^{-iq_{m+1} z_m} \\ u'(z_m) = iq_m (A_m e^{iq_m z_m} - B_m e^{-iq_m z_m}) = iq_{m+1} (A_{m+1} e^{iq_{m+1} z_m} - B_{m+1} e^{-iq_{m+1} z_m}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} A_m = \frac{1}{2} \left[ u(z_m) + \frac{u'(z_m)}{iq_m} \right] e^{-iq_m z_{m-1}} e^{-iq_m d_m} \\ B_m = \frac{1}{2} \left[ u(z_m) - \frac{u'(z_m)}{iq_m} \right] e^{iq_m z_{m-1}} e^{iq_m d_m} \end{cases} \quad (I-25)$$

Continuité en  $z_{i-1}$  :

$$\begin{cases} u(z_{m-1}) = A_{m-1} e^{iq_{m-1} z_{m-1}} + B_{m-1} e^{-iq_{m-1} z_{m-1}} = A_m e^{iq_m z_{m-1}} + B_m e^{-iq_m z_{m-1}} \\ u'(z_{m-1}) = iq_{m-1} (A_{m-1} e^{iq_{m-1} z_{m-1}} - B_{m-1} e^{-iq_{m-1} z_{m-1}}) = iq_m (A_m e^{iq_m z_{m-1}} - B_m e^{-iq_m z_{m-1}}) \end{cases} \quad (I-26)$$

En remplaçant les expressions de  $A_i$  et  $B_i$  trouvées en (I-25) dans les équations (I-26), nous obtenons :

$$\begin{cases} u(z_{m-1}) = u(z_m) \cos(q_m d_m) - \frac{u'(z_m)}{q_m} \sin(q_m d_m) \\ u'(z_{m-1}) = u(z_m) q_m \cos(q_m d_m) + \frac{u'(z_m)}{q_m} \sin(q_m d_m) \end{cases} \quad (I-27)$$

Cette relation s'écrit sous forme matricielle de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} u(z_{m-1}) \\ u'(z_{m-1}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(q_m d_m) & -\frac{\sin(q_m d_m)}{q_m} \\ q_m \sin(q_m d_m) & \cos(q_m d_m) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(z_m) \\ u'(z_m) \end{pmatrix} \quad (I-28)$$

Posons :

$$M_m = \begin{pmatrix} \cos(q_m d_m) & -\frac{\sin(q_m d_m)}{q_m} \\ q_m \sin(q_m d_m) & \cos(q_m d_m) \end{pmatrix} \quad (I-29)$$

Nous obtenons alors :

$$\begin{pmatrix} u(z_0) \\ u'(z_0) \end{pmatrix} = M_1 M_2 \dots M_{p-1} M_p \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix} \quad (I-30)$$

A partir du substrat d'indice  $n_s$ , nous pouvons déterminer les valeurs  $A_0$  et  $B_0$  à la surface du dépôt. La réflectivité vaut alors :

$$R = \left| \frac{B_0}{A_0} \right|^2$$

#### I.4.3. APPLICATIONS A DES CAS PARTICULIERS

##### ***I.4.3.1. Monocouche homogène sur un substrat infini***

Considérons un matériau d'indice  $n_1$  déposé sur un substrat d'indice  $n_s$  avec une épaisseur  $d$ .

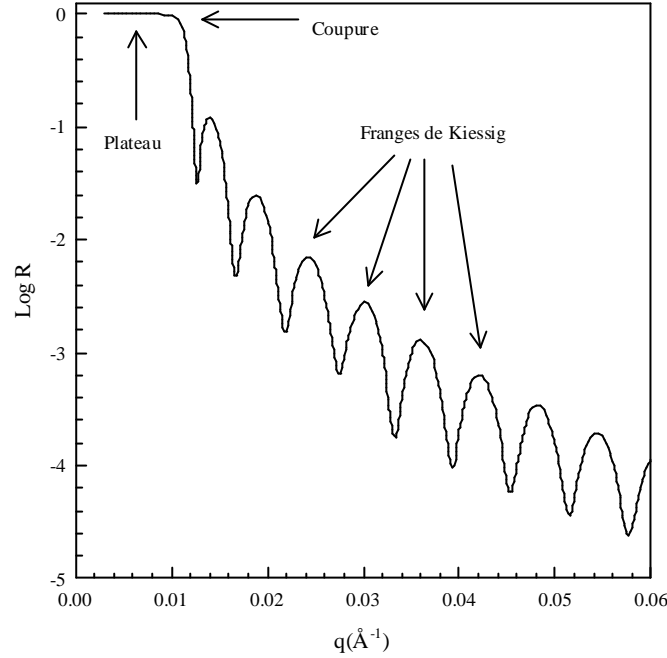
En prenant la relation (I-30) avec  $z_s=d$ , nous obtenons :

$$\begin{pmatrix} u(0) \\ u'(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(q_1 d) & -\frac{\sin(q_1 d)}{q_1} \\ q_1 \sin(q_1 d) & \cos(q_1 d) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(d) \\ u'(d) \end{pmatrix} \quad (I-31)$$

La réflectivité est donnée directement en fonction de  $u(0)$  et  $u'(0)$  par l'équation (I-18). Le calcul détaillé donne l'expression suivante :

$$R = \frac{\cos(2q_1 d) \left[ 1 + \left( \frac{q_s}{q} \right)^2 - \left( \frac{q_1}{q} \right)^2 - \left( \frac{q_s}{q_1} \right)^2 \right] + 1 - 4 \frac{q_s}{q} + \left( \frac{q_s}{q} \right)^2 + \left( \frac{q_1}{q} \right)^2 + \left( \frac{q_s}{q_1} \right)^2}{\cos(2q_1 d) \left[ 1 + \left( \frac{q_s}{q} \right)^2 - \left( \frac{q_1}{q} \right)^2 - \left( \frac{q_s}{q_1} \right)^2 \right] + 1 + 4 \frac{q_s}{q} + \left( \frac{q_s}{q} \right)^2 + \left( \frac{q_1}{q} \right)^2 + \left( \frac{q_s}{q_1} \right)^2} \quad (I-32)$$

D'après cette équation, la courbe de R en fonction de q présente des oscillations de période  $2\pi$ , soit  $2q_1d=1*2\pi$ , où 1 est un nombre entier désignant l'ordre des oscillations. Celles-ci sont appelées franges de Kiessig, leur période est caractéristique de l'épaisseur d du dépôt et de son indice  $Nb_1$  (voir figure I-3).

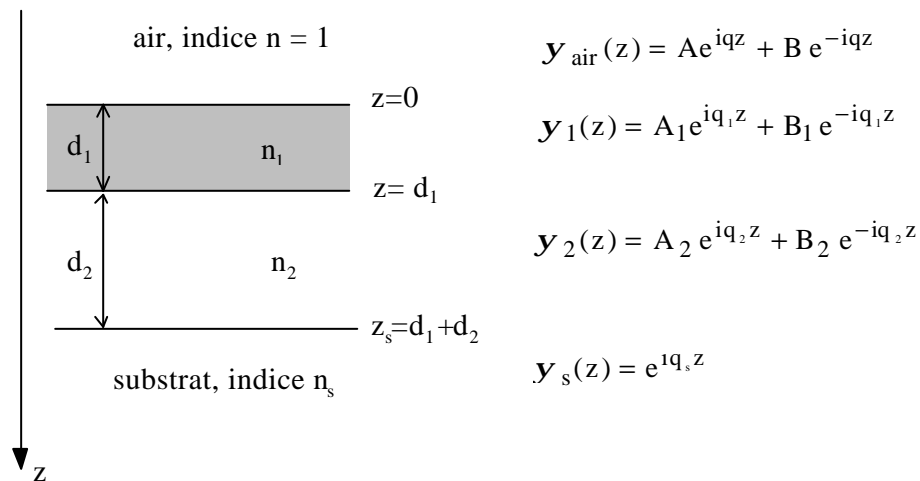


**Figure (I-3) :** Simulation du spectre de réflectivité d'une couche homogène de Ni déposée sur un substrat de verre. Les valeurs numériques sont les suivantes :  $Nb_{verre}=3,6.10^6 \text{ Å}^{-2}$ ,  $Nb_{Ni}=9,4.10^6 \text{ Å}^{-2}$ ,  $d_{Ni}=500 \text{ Å}$

#### 1.4.3.2. Cas des bicouches et des monochromateurs

##### a) Bicouche déposée sur un substrat infini

Notre système est maintenant un substrat sur lequel sont déposés deux matériaux différents d'épaisseurs  $d_1$  et  $d_2$ , d'indice  $n_1$  et  $n_2$  et de densité de longueur de diffusion cohérente  $Nb_1$  et  $Nb_2$ .



**Figure (I-4) :** Système bicouche sur un substrat infini

Les matrices  $M_1$  et  $M_2$  des milieux respectifs 1 et 2 utilisées pour le calcul de réflectivité s'écrivent :

$$M_1 = \begin{pmatrix} \cos q_1 d_1 & -\frac{\sin q_1 d_1}{q_1} \\ q_1 \sin q_1 d_1 & \cos q_1 d_1 \end{pmatrix} \text{ et } M_2 = \begin{pmatrix} \cos q_2 d_2 & -\frac{\sin q_2 d_2}{q_2} \\ q_2 \sin q_2 d_2 & \cos q_2 d_2 \end{pmatrix} \quad (\text{I-33})$$

D'après l'équation générale (I-30), nous avons alors :

$$\begin{pmatrix} u(0) \\ u'(0) \end{pmatrix} = M_1 M_2 \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix} = M_1 M_2 \begin{pmatrix} e^{iq_s(d_1+d_2)} \\ iq_s e^{iq_s(d_1+d_2)} \end{pmatrix} \quad (\text{I-34})$$

La réflectivité  $R$  est calculée à partir de l'expression (I-18) en remplaçant  $z_m$  par  $z=0$  et  $q_m$  par  $q=2\pi \sin \theta_0 / \lambda$ .

#### b) Extension aux monochromateurs

Dans un monochromateur, la bicouche décrite précédemment est répétée  $N_m$  fois. La période de l'empilement est  $d$  et son épaisseur totale est  $D=N_m d$ .

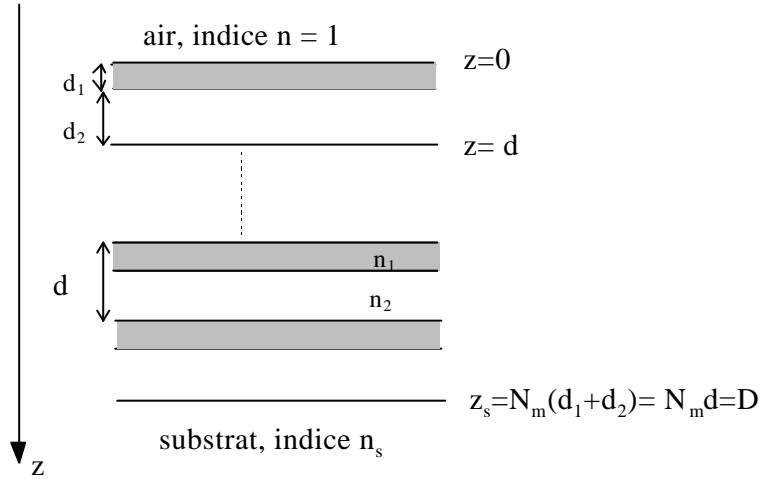


Figure (I-5) : Système monochromateur : empilement périodique de  $N_m$  bicouches identiques

La fonction d'onde à la surface  $z=0$  et sa dérivée s'expriment donc :

$$\begin{pmatrix} u(0) \\ u'(0) \end{pmatrix} = (M_1 M_2)^{N_m} \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix}, \text{ avec } \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u(D) \\ u'(D) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{iq_s D} \\ iq_s e^{iq_s D} \end{pmatrix} \quad (\text{I-35})$$

La réflectivité sera calculée comme pour une bicouche. La courbe de  $R$  en fonction de  $q$  fait apparaître deux types d'oscillations de période distinctes :

- les franges de Kiessig caractéristiques de l'épaisseur totale  $D$  du dépôt
- les pics de Bragg caractéristiques de la période  $d$  de l'empilement

Ces empilements permettent la sélection d'une longueur d'onde en utilisant l'un des pics de Bragg lorsqu'on travaille en faisceau blanc avec un angle d'incidence  $\theta_0$  fixe, d'où l'appellation de "monochromateur". L'intensité des pics sera d'autant plus importante que le contraste d'indice  $Nb_1 - Nb_2$  est grand.

#### I.4.4. LES SUPERMIROIRS

Le principe des supermiroirs est de prolonger artificiellement la longueur apparente du plateau de réflexion totale par des interférences constructives obtenues à partir d'un dépôt stratifié. Cette prolongation est obtenue par juxtaposition de ces interférences constructives à la fin du plateau de réflexion total naturel du matériau. Le milieu stratifié utilisé est un

empilement apériodique de deux matériaux d'indice différents déposés en alternance sur le substrat. L'épaisseur de chaque couche augmente lorsqu'on s'éloigne du substrat. La valeur de la réflectivité dépend du contraste d'indices entre les deux matériaux : plus ce contraste est élevé, plus la réflectivité sur la prolongation du plateau est élevée.

Des algorithmes de calcul<sup>5,6,7</sup> permettent de calculer les différentes épaisseurs des couches suivant les valeurs désirées pour la coupure apparente et la réflectivité à cette coupure. En pratique, les supermiroirs NiC/Ti pour guides de neutrons élaborés par la CILAS comportent 80 couches d'épaisseurs variant entre 70Å et 340Å, présentent une coupure telle que  $\sin\theta_{c(SM)}=2\sin\theta_{c(Ni)}$  et une réflectivité de 0,90 à cette coupure (voir figure I-7).

Considérons un supermiroir d'épaisseur totale D, composé de  $N_{sm}$  couches de matériaux d'indices  $n_1$  et  $n_2$  déposées en alternance et d'épaisseurs croissantes lorsqu'on s'éloigne du substrat :

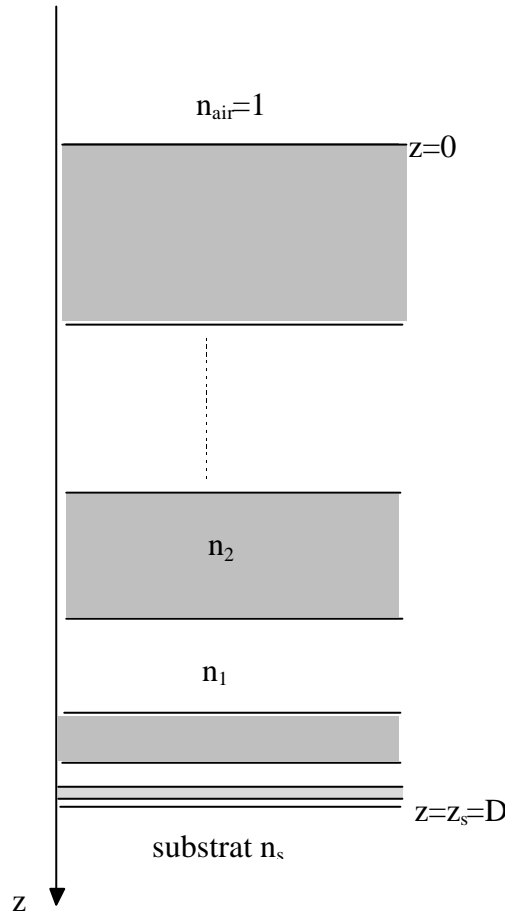


Figure (I-6) : Schéma d'un supermiroir

La réflectivité d'un supermiroir est calculée à partir de l'écriture de la matrice de chaque couche  $m$  selon la relation (I-32). Nous pouvons alors déterminer la fonction d'onde en  $z=z_s$  (interface entre le dépôt et le substrat) à partir de la fonction d'onde à la surface  $z=0$ . Nous obtenons donc :

$$\begin{pmatrix} u(0) \\ u'(0) \end{pmatrix} = M_1 M_2 \dots M_{N_{sm}} \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix}, \quad \text{avec} \quad \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u(D) \\ u'(D) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{iq_s D} \\ iq_s e^{iq_s D} \end{pmatrix} \quad (I-36)$$

L'expression de la réflectivité est ensuite donnée par l'équation (I-18), où  $z_m$  est remplacé par  $u(0)$  et  $q_m$  par  $2\pi\sin\theta_0/\lambda$ .



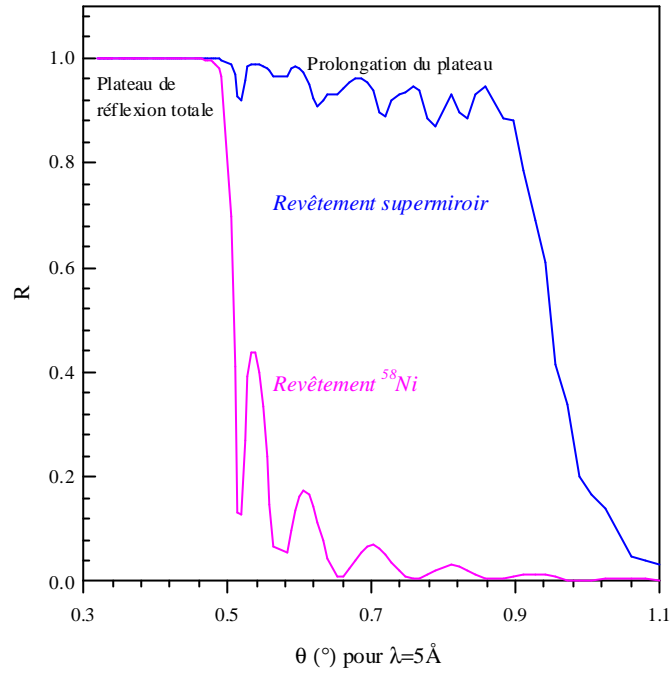


Figure (I-7): Comparaison des plateaux de réflexion totale obtenus avec un miroir de  $^{58}\text{Ni}$  pur ( $d_{\text{Ni}}=600\text{\AA}$ ) et un dépôt supermiroir  $2q_c$  de 80 bicouches Ni/Ti ( $Nb_{\text{Ni}}=9,4.10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ ,  $Nb_{\text{Ti}}=-1,95.10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ )

### 1.5. TRAITEMENT DES COURBES DE REFLECTIVITE

Nous avons décrit au début de ce chapitre comment la réflectivité est calculée à partir du profil de concentration d'un système. Le traitement des courbes expérimentales de réflectivité de neutrons pose le problème inverse, à savoir la détermination d'un profil de concentration connaissant la réflectivité.

Ce problème ne pouvant être résolu de manière analytique, nous procédons à un ajustement numérique : il consiste à calculer la courbe de réflectivité d'un profil donné, proche du système étudié, puis à modifier les différents paramètres jusqu'à ce que la courbe calculée soit la plus proche possible de la courbe expérimentale. La précision d'un tel ajustement est caractérisée par la grandeur  $\chi^2$ , liée à la somme des carrés des écarts entre la courbe calculée et la courbe expérimentale : un bon ajustement doit correspondre à une valeur minimale du  $\chi^2$ . La principale difficulté d'un tel ajustement réside dans le fait que nos systèmes soient non linéaires et dépendent d'un nombre important de paramètres. L'ajustement des courbes est long et fournit parfois plusieurs jeux de paramètres donnant un  $\chi^2$  minimal. Il est alors nécessaire de corroborer les résultats de réflectivité de neutrons par d'autres techniques afin de pouvoir choisir le jeu de paramètres le plus probable d'un point de vue physique.

Les différents paramètres d'ajustement numérique pour les systèmes monochromateurs  $\text{NiC}_x/\text{Ti}$  sont :

- la période de l'empilement  $d=d_{\text{Ni}}+d_{\text{Ti}}$
- le rapport d'épaisseur de nickel sur la période :  $d_{\text{Ni}}/d$
- la densité de longueur de diffusion des deux matériaux  $Nb_{\text{Ni}}$  et  $Nb_{\text{Ti}}$
- les rugosités  $\sigma_{\text{air}}$ ,  $\sigma_s$ ,  $\sigma_{\text{Ni/Ti}}$  (cette dernière rugosité est supposée identique pour toutes les interfaces Ni/Ti d'un même échantillon)

### I.5.1. PERIODE DE L'EMPILEMENT, RAPPORT DE L'ÉPAISSEUR DE NI SUR LA PERIODE

La période  $d$  joue sur la position des pics de Bragg. En effet, la position en  $q$  d'un pic de Bragg donné et la distance entre deux pics consécutifs sont inversement proportionnelles à  $d$ .

Le rapport  $\frac{d_{Ni}}{d}$  joue sur l'intensité des pics de Bragg d'ordre pair. Pour les monochromateurs étudiés ici, ce rapport est toujours proche de 0,5. Ceci est dû aux conditions d'extinction ayant lieu pour des épaisseurs optiques identiques pour les deux matériaux :  $n_{Ni}d_{Ni} = n_{Ti}d_{Ti}$ . Les indices  $n$  étant très proches de 1, l'extinction sur les pics pairs est obtenue pour  $\frac{d_{Ni}}{d} = \frac{n_{Ti}}{n_{Ti} + n_{Ni}} \approx 0,5$ . Nous remarquons qu'une variation de ce rapport d'épaisseurs implique une variation sur  $\overline{Nb}$ , et donc sur la position de la coupure.

### I.5.2. DENSITES DE LONGUEUR DE DIFFUSION

Les densités de longueur de diffusion cohérente  $Nb$  de chacun des matériaux jouent un rôle essentiellement aux faibles valeurs de  $q$ . On définit deux paramètres dépendants des  $Nb$  qui sont la valeur moyenne  $\overline{Nb} = \frac{Nb_{Ni} + Nb_{Ti}}{2}$  et le contraste d'indices  $\Delta Nb = Nb_{Ni} - Nb_{Ti}$ .

Remarquons que ces deux définitions sont arbitraires. Elles pourraient, par exemple, tenir compte du rapport des épaisseurs de chaque couche. Cependant, elles sont très satisfaisantes lorsqu'elles sont utilisées pour amorcer un ajustement.

- la position en  $q$  de la coupure est donnée par  $\overline{Nb}$  lorsque la valeur de celui-ci est supérieure à  $Nb_s$
- la position en  $q$  des franges de Kiessig et des pics de Bragg proches de la coupure dépend de  $\overline{Nb}$
- la valeur de  $\Delta Nb$  influe également sur l'amplitude des franges et des pics de Bragg

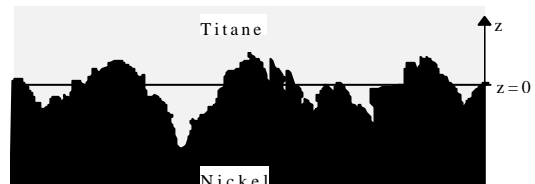
### I.5.3. RUGOSITES D'INTERFACES

Un système multicouches donné peut être décrit par un profil  $Nb(z)$  de densité de longueur de diffusion cohérente en fonction de l'épaisseur du dépôt. Les expressions de la réflectivité déterminées dans les paragraphes précédents ont été calculées dans le cas d'interfaces parfaites, pour lesquelles le passage d'une couche  $m$  à la couche  $m+1$  se traduit par le passage brutal de la valeur  $(Nb)_m$  à  $(Nb)_{m+1}$  (fonction escalier à une seule marche).

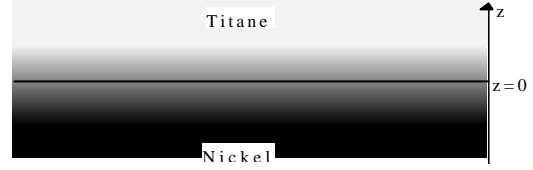
En réalité, les interfaces présentent une certaine épaisseur qui provient de deux origines distinctes :

*une rugosité*

due à des aspérités de surface dans le cas du substrat, et due aux grains dans le cas des interfaces entre deux couches successives  $p$  et  $p+1$  ou de la dernière couche avant l'air



une interdiffusion  
des matériaux de deux couches successives



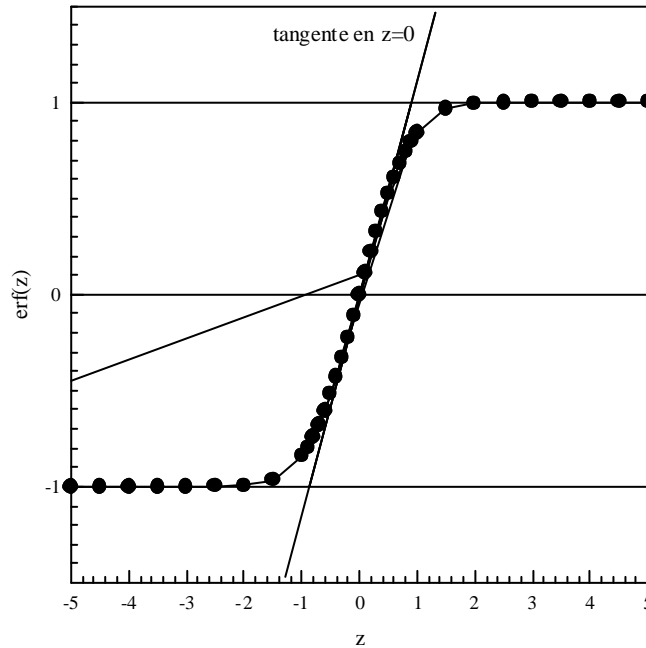
La réflectivité spéculaire de neutrons ne peut distinguer les deux types d'interfaces, rugosités ou diffusion. En effet, la mesure de la valeur de la densité de longueur de diffusion cohérente Nb se fait sur une grande distance par rapport à la taille des aspérités : en une cote z donnée, on mesure une valeur de Nb moyennée sur une grande distance. Les deux types d'interfaces sont donc regroupées dans un modèle unique où la fonction escalier est remplacée par la fonction erreur suivante :

$$\text{erf}\left(\frac{z - z_{m/m+1}}{s_{m/m+1}}\right) = \frac{2}{\sqrt{p}} \int_0^{(z - z_{m/m+1})/s_{m/m+1}} e^{-t^2} dt \quad (\text{I-37})$$

où  $\sigma_{m/m+1}$  désigne l'interface entre deux couches successives Ni/Ti,  $\sigma_s$  l'interface entre le substrat et la première couche,  $\sigma_{\text{air}}$  l'interface entre la dernière couche et l'air .

La valeur  $\sigma_{m/m+1}$  est proportionnelle à l'épaisseur de l'interface et nous pouvons la représenter de la manière suivante : la courbe représentative de la fonction erreur donnée ci-dessus présente un point d'inflexion en  $z_{m/m+1}$ . Si nous traçons la tangente à la courbe en ce point, elle intercepte les ordonnées  $y=\pm 1$  (valeurs asymptotiques de la fonction erf en  $\pm\infty$ ) en

$z = z_{m/m+1} \pm \sqrt{\frac{p}{2}} s_{m/m+1}$  (voir figure I-8). Nous observons une variation de 66% du Nb sur une couche d'épaisseur  $\sigma$ .



**Figure (I-8) :** Courbe représentative de la fonction erreur à une interface en  $z=0$  et pour  $s=1$

## I.6. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### I.6.1. PRINCIPE DE LA MESURE

Une expérience de réflectivité consiste à mesurer les intensités incidente ( $I_0$ ) et réfléchie ( $I_n$ ) pour chaque valeur du vecteur de diffusion  $q=2\pi\sin\theta / \lambda$ . Le coefficient de réflexion  $R$  est donné par  $R=I_n/I_0$ . La variation de la réflectivité avec  $q$  est reliée au profil de concentration perpendiculaire à la surface. Si ce profil est représenté par une succession de couches, nous pouvons, par ajustement numérique, déterminer l'épaisseur de chaque couche (de 30Å à 5000Å), sa composition (Nb) ainsi que la rugosité entre une couche et la suivante (de 10Å à 200Å) avec une erreur de quelques Å.

Deux techniques de mesures peuvent être utilisées :

- Lorsqu'on travaille avec un faisceau monochromatique, la longueur d'onde est fixée et les mesures sont effectuées en faisant varier l'angle d'incidence  $\theta$ .
- Il est également possible de travailler avec un angle d'incidence  $\theta$  fixe et une longueur d'onde variable en utilisant un faisceau incident polychromatique et la technique de temps de vol. C'est la technique que nous avons utilisée pour nos mesures de réflectivité.

### I.6.2. LE REFLECTOMETRE EROS

La caractérisation de la surface de nos échantillons a été effectuée sur le réflectomètre à temps de vol EROS<sup>8</sup> du hall des guides du réacteur Orphée (CE Saclay). Les neutrons sont produits par le réacteur Orphée. Ils sont thermalisés par une source froide d'hydrogène liquide ( $\approx 20^\circ\text{K}$ ), puis transmis par un guide de neutrons jusqu'au réflectomètre représenté sur la figure (I-9). Le faisceau polychromatique de neutrons non polarisés ainsi obtenu peut être utilisé pour des longueurs d'onde variant entre 3Å et 25Å.

La technique de temps de vol s'appuie sur la relation liant la longueur d'onde  $\lambda$  du neutron au temps mis par le neutron pour parcourir une distance donnée :

$$I = \frac{h}{mL} t \quad (\text{I-38})$$

- avec :
- $h$  la constante de Planck
  - $m$  la masse du neutron
  - $t$  le temps mis par le neutron pour parcourir la distance  $L$

La séparation des neutrons du faisceau blanc se fait donc en fonction de leur vitesse.

Le dispositif comprend un hacheur situé à la sortie du guide permettant de former des bouffées de neutrons polychromatiques. Le hacheur est un disque constitué d'un matériau absorbant de neutrons et doté, à la périphérie, d'une fente de largeur réglable  $\xi$  laissant passer les bouffées de neutrons. Chaque bouffée est formée au temps  $t=0$ . La longueur d'onde est déterminée à partir de la mesure du temps mis par le neutron pour parcourir la distance  $L$  du hacheur au détecteur. La vitesse de rotation du hacheur est réglée de manière à ce que les neutrons les plus lents d'une bouffée arrivent avant les neutrons les plus rapides de la bouffée suivante.

Sur le réflectomètre EROS, le hacheur est suivi d'un collimateur sous vide de longueur  $D_c=4\text{m}$  et dont les fentes d'entrée et de sortie, réglables, définissent la résolution angulaire.

Le faisceau arrive ensuite sous incidence rasante sur l'échantillon installé sur une tête goniométrique et incliné d'un angle  $\theta$  par rapport au faisceau. L'angle de réflexion varie de  $0,3^\circ$  à  $5^\circ$ , ce qui donne des vecteurs de diffusion  $q$  compris entre  $0,002\text{\AA}^{-1}$  et  $0,25\text{\AA}^{-1}$  pour les

longueurs d'onde du faisceau polychromatique incident. Le faisceau réfléchi arrive dans le détecteur à  $^3\text{He}$  où les neutrons sont comptés en fonction du temps  $t$ . La position verticale du détecteur est variable. Les positions  $h_0$  et  $h_d$  du détecteur pour capter les faisceaux respectivement direct et réfléchi sont définies par la relation suivante :

$$\text{tg}2q = \frac{h_d - h_0}{D_{\text{echt-det}}} \quad (\text{I-39})$$

où  $D_{\text{echt-det}}$  est la distance échantillon-détecteur.

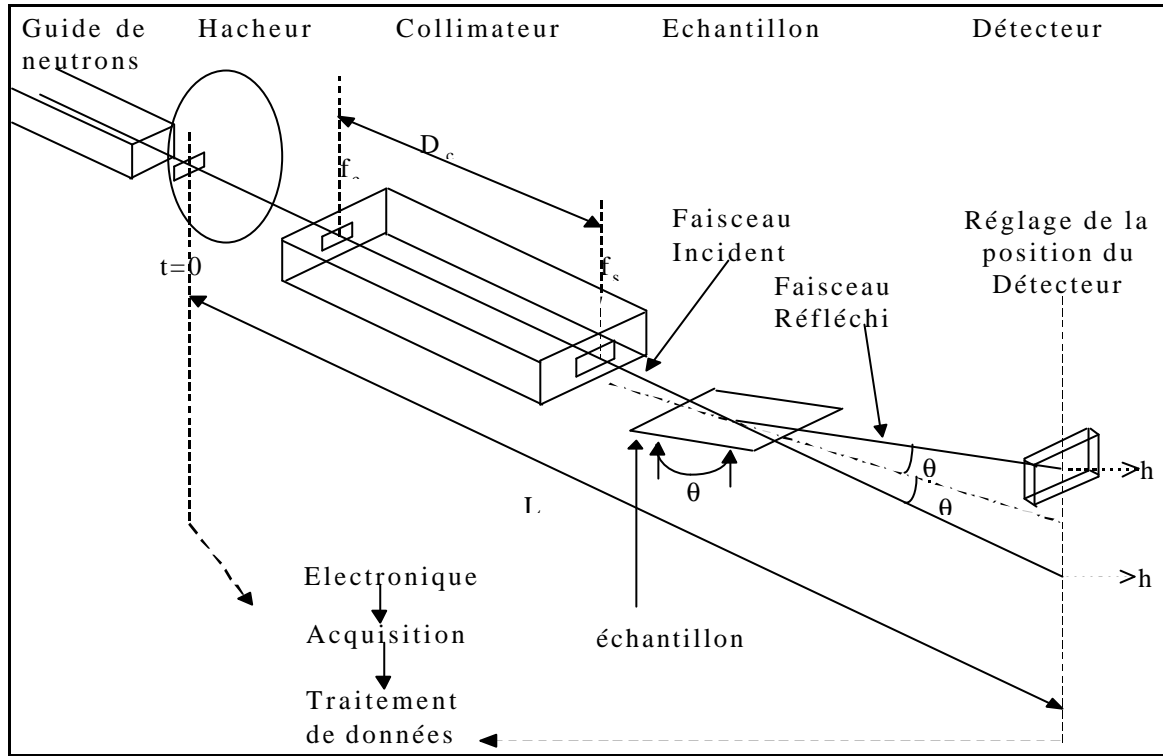


Figure (I-9) : Schéma du reflectomètre EROS

## II. DETERMINATION DE CONTRAINTES PAR DIFFRACTION X\*

La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion par un très grand nombre d'atomes. Dans un matériau cristallin, ces atomes sont arrangés de façon périodique en un réseau : les rayons X diffusés créent entre eux des interférences constructives ou destructives selon les directions de diffusion. Les directions constructives correspondent aux faisceaux diffractés et obéissent à la loi de Bragg (II-1).

Considérons un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$ , arrivant avec un angle  $\theta$  sur une famille de plans  $(hkl)$  définis par leur distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Il y a diffraction si la relation suivante, dite relation de Bragg, est vérifiée :

\* La convention de Voigt sera utilisée pour simplifier la notation des composantes des divers tenseurs. Elle consiste à remplacer les indices  $ii$  par  $i$ , et  $ij$  par  $9-(i+j)$  lorsque  $i \neq j$ . Lors du passage de la notation de Voigt à la notation classique, il faut noter que :

- $\epsilon_{ij} = \epsilon_{9-(i+j)} / 2$  (où  $i \neq j$ ) pour le tenseur des déformations
- $\sigma_{ij} = \sigma_{9-(i+j)}$  (où  $i \neq j$ ) pour le tenseur des contraintes
- $S_{ij} = S_{9-(i+j)} / 2$  (où  $i \neq j$ ) pour le tenseur des constantes élastiques

$$\boxed{2d \sin \theta = n \cdot \lambda} \quad (\text{où } n \text{ est l'ordre de diffraction}) \quad (\text{II-1})$$

Tout matériau solide soumis à des charges extérieures se déforme. Cette déformation se traduit au niveau de la structure cristallographique par une déformation des distances interréticulaires. Ceci est caractérisé sur les spectres de diffraction de rayons X par un léger déplacement des raies.

### II.1. RAPPELS DE MECANIQUE

Soit  $\mathbf{n}$  la normale à une facette de l'échantillon.

La contrainte appliquée en un point M de cette facette dans la direction  $\mathbf{n}$ , soit perpendiculairement à la facette, est définie par le vecteur de contrainte  $\mathbf{T} = \mathbf{n} \mathbf{S} \mathbf{n}$ , où  $\mathbf{S}$  est le tenseur des contraintes, symétrique et d'ordre 2.

De même, la déformation en un point M est déterminée par  $\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{n} \mathbf{e} \mathbf{n}$ , où  $\mathbf{e}$  est le tenseur des déformations, également symétrique et d'ordre 2.

$$\text{Dans le cas cubique, le tenseur des déformations s'écrit : } \mathbf{e} = \begin{bmatrix} \mathbf{e}_{11} & \mathbf{e}_{12} & \mathbf{e}_{13} \\ \mathbf{e}_{12} & \mathbf{e}_{22} & \mathbf{e}_{23} \\ \mathbf{e}_{13} & \mathbf{e}_{23} & \mathbf{e}_{33} \end{bmatrix}$$

La loi de Hooke permet de passer des déformations aux contraintes par la relation :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (\text{II-2})$$

où les  $S_{ijkl}$  sont les coefficients d'élasticité du matériau (ou coefficients de complaisance).

Inversement, il est possible de passer des contraintes aux déformations par l'équation inverse :

$$\boxed{\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}} \quad (\text{II-3})$$

où les  $C_{ijkl}$  sont les modules d'élasticité (ou de rigidité) du matériau. Les tenseurs des constantes élastiques  $\mathbf{S}$  et  $\mathbf{C}$  sont reliés par l'expression :  $\mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}$ . Quelle que soit la méthode utilisée, la connaissance des constantes élastiques est indispensable pour relier déformations et contraintes. Il est cependant important de noter que les matériaux en couches minces n'ont généralement pas le même comportement élastique que le matériau massif. Il est donc nécessaire de déterminer les constantes élastiques dans les films minces afin de déterminer les contraintes.

### II.2. PRINCIPE DE LA METHODE

La majorité des méthodes de détermination de contraintes consiste à mesurer la déformation, puis à en déduire la contrainte induite à partir des équations de la mécanique des milieux continus.

En diffraction X, la jauge de déformation utilisée est la distance interréticulaire d'une famille de plans  $\{hkl\}$ . Sous l'effet d'un champ de contraintes, les distances interréticulaires se modifient et varient avec l'orientation  $\phi$  et  $\psi$  de la normale au plan de diffraction (hkl) (figure II-1). La mesure consiste à rechercher les distances interréticulaires des différents plans de diffraction du demi-espace libre à la surface du matériau, puis à calculer les  $\varepsilon_{\phi\psi}$  correspondants de la manière suivante :

Considérons  $d_0$  et  $d$  les distances interréticulaires du plan de diffraction étudié, avant et après déformation. La déformation subie normalement à ce plan sous l'action de la contrainte est définie par :

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d_0} \quad (\text{II-4})$$

En différentiant la loi de Bragg, on obtient :

$$\boxed{\varepsilon = -\cot \theta \cdot \Delta \theta} \quad (\text{II-5})$$

où  $\Delta \theta = \theta - \theta_0$ ,  $\theta_0$  et  $\theta$  étant les angles de diffraction avant et après déformation.

### II.2.1. CAS DES MATERIAUX ISOTROPES

Si le matériau polycristallin est sans contrainte, la déformation est indépendante des plans (hkl) et de l'angle  $\psi$ . En revanche, la déformation devient une fonction de  $\psi$  si le même matériau est soumis à une contrainte. Les lois de la mécanique des milieux continus permettent de relier la déformation dans la direction  $(\phi, \psi)$  aux composantes du tenseur des contraintes.

Calculons alors cette déformation dans la direction  $(\phi, \psi)$ .

Soit  $\mathbf{n}$  la normale au plan de diffraction dans le repère de l'échantillon orienté par  $(\mathbf{X}^P_1, \mathbf{X}^P_2, \mathbf{X}^P_3)$  (figure II-1).

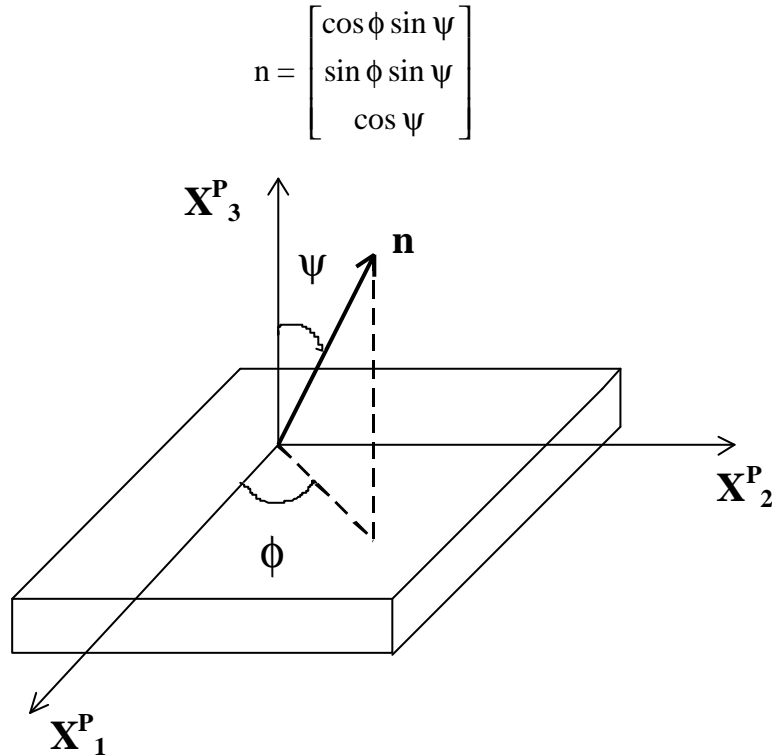


Figure (II-1) : Définition de la direction de mesure en fonction de  $\mathbf{f}$  et  $\mathbf{y}$

Le tenseur des constantes élastiques  $\mathbf{S}$  ne changeant pas selon le repère, il est de la forme suivante dans le cas cubique, dans le repère de l'échantillon :

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix}, \text{ où } S_{44} = (S_{11} - S_{12})/2 \quad (\text{II-6})$$

La déformation mesurée dans la direction  $(\phi, \psi)$  de  $\mathbf{n}$  est alors<sup>9</sup> :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \mathbf{n} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{n}$$

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_2 \left[ (\sigma_{\phi}^P - \sigma_{33}^P) \sin^2 \psi - \sigma_{\phi 3}^P \sin 2\psi + \sigma_{33}^P \right] + S_1 (\sigma_{11}^P + \sigma_{22}^P + \sigma_{33}^P) \quad (\text{II-7})$$

$$\text{avec } \mathbf{s}_f^P = \mathbf{s}_{11}^P \cos^2 \mathbf{f} + \mathbf{s}_{22}^P \sin^2 \mathbf{f} + \mathbf{s}_{12}^P \sin 2\mathbf{f}$$

$$\mathbf{s}_{f3}^P = \mathbf{s}_{13}^P \cos \mathbf{f} + \mathbf{s}_{23}^P \sin 2\mathbf{f}$$

$$S_1 = S_{12} \text{ et } S_2 = 2(S_{11} - S_{12})$$

Nous obtenons ainsi une relation elliptique entre la déformation et  $\sin^2 \psi$ . La pente de l'ellipse donne la contrainte et son ouverture le cisaillement.

La valeur  $0,5.S_2$  peut être calculée à partir de plusieurs modèles :

Modèle de Voigt : ce modèle suppose que tous les grains subissent la même déformation. Ils sont représentés empilés en colonne, et la contrainte est appliquée perpendiculairement à cet empilement. Le tenseur macroscopique de la pièce étant supposé identique à celui du grain,  $0,5.S_2$  dans ce cas une constante.

Modèle de Reuss : il suppose que la même contrainte est appliquée dans tous les grains (ceux-ci sont rangés en ligne et la contrainte appliquée est alignée sur le même axe). La valeur  $0,5.S_2$  est alors variable et prise égale à celle du monocristal.

Modèle de Hill : dans ce modèle, la valeur de  $0,5.S_2$  est obtenue en calculant la moyenne de celles de Voigt et de Reuss.

Modèle de Kröner-Eshelby : c'est un modèle auto-cohérent. Il tient compte des interactions entre les grains et permet de calculer les caractéristiques élastiques du matériau. On considère un grain d'orientation particulière dans une matrice homogène formée par les autres grains. En sollicitant la matrice, il est possible d'observer les effets des grains sur la matrice et de la matrice sur les grains. En appliquant cette démarche à tous les grains, on obtient une moyenne sur l'ensemble des grains, et donc sur le matériau.

### II.2.2. CAS DES MATERIAUX MONOCRISTALLINS<sup>10,11</sup>

Par définition, nous avons la relation  $\mathbf{H}\mathbf{U} + \mathbf{K}\mathbf{V} + \mathbf{L}\mathbf{W} = 0$ , où  $[\mathbf{HKL}]$  est la normale au plan de l'échantillon et  $[\mathbf{UVW}]$  l'axe 2 du repère de l'échantillon.

Dans la base de la maille cubique (  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  ), le tenseur des constantes élastiques est connu.

Soit  $\mathbf{G}$  le tenseur métrique de la maille définie par  $(\mathbf{abc}, \alpha\beta\gamma)$  :



$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} a^2 & ab.\cos\gamma & ac.\cos\beta \\ ab.\cos\gamma & b^2 & bc.\cos\alpha \\ ac.\cos\beta & bc.\cos\alpha & c^2 \end{bmatrix} \quad (\text{II-8})$$

La déformation du monocristal est :  $\epsilon = \frac{G - G_0}{2}$  où  $G_0$  et  $G$  sont respectivement les tenseurs métriques de la maille avant et après déformation :  $\epsilon_{ij} = \frac{(\delta_{ij} - a_0^2 G_{ij})}{2}$  dans le repère du cristal cubique.

Nous calculerons  $G \pm \delta G$  grâce à la relation  $d_{hkl}^2 = g^{ij} h_i h_j$ , où les  $h_i$  ( $i$  variant de 1 à 3) sont les composantes du noeud (hkl) observé. Le calcul des composantes du tenseur métrique s'effectue donc par régression multilinéaire à partir de ce système :

$$\begin{bmatrix} d_1^{-2} \\ d_2^{-2} \\ - \\ d_i^{-2} \\ - \\ d_n^{-2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & 2h_1 k_1 & 2k_1 l_1 & 2l_1 h_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & 2h_2 k_2 & 2k_2 l_2 & 2l_2 h_2 \\ - & - & - & - & - & - \\ h_i^2 & k_i^2 & l_i^2 & 2h_i k_i & 2k_i l_i & 2l_i h_i \\ - & - & - & - & - & - \\ h_n^2 & k_n^2 & l_n^2 & 2h_n k_n & 2k_n l_n & 2l_n h_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g^{11} \\ g^{22} \\ g^{33} \\ g^{12} \\ g^{23} \\ g^{13} \end{bmatrix} \quad (\text{II-9})$$

où le nombre  $n$  de distances réticulaires mesurées doit être supérieur ou égal à six, les plans (hkl) étant choisis de manière à ce qu'au moins six équations de ce système soient linéairement indépendantes.

Le problème majeur est lié à la connaissance de l'état de référence sous la forme du tenseur  $G_0$  car il est difficile, voire impossible, de mesurer le paramètre  $a_0$  du cristal supposé parfait. On suppose  $\sigma_{33}=0$  puisque la contrainte suivant la normale à la surface irradiée est nulle (surface libre). Dans le cas d'une maille cubique, la détermination des contraintes, des déformations et du paramètre de maille du cristal déformé se fait alors sans ambiguïté.

Pour trouver les contraintes dans le repère de l'échantillon, il faut déterminer la matrice de passage  $P$  du repère du cristal à celui de l'échantillon. On applique ensuite la relation :

$$\sigma_{ij}^P = P_{ik} P_{jl} \sigma_{kl}^C$$

## II.2.3. CAS DES MATERIAUX TRES TEXTURES

### II.2.3.1. Introduction

Il existe deux types de texture du matériau :

Texture de fibre sans renforcement azimutaux : les grains sont orientés aléatoirement autour d'un axe privilégié. L'intensité diffractée est alors indépendante de  $\phi$  pour un angle  $\psi$  de diffraction.

Texture de fibre de type monocristal : la figure de pôles ne donne plus des couronnes d'isodensité autour d'un pôle mais des taches de diffraction comme pour un monocristal. Il

existe une direction azimutale, c'est-à-dire qu'il n'y a diffraction que pour des angles  $\phi$  et  $\psi$  particuliers. Ce cas ne s'appliquant pas à nos échantillons, nous ne traiterons par la suite que le cas précédent.

### II.2.3.2. Texture sans renforcements azimutaux

#### a) Calcul de la déformation<sup>12</sup> :

Les déformations sont mesurées sur un groupe de cristallites correspondant à la fibre (HKL). Le principe de leur détermination s'appuie sur les trois hypothèses suivantes :

- texture de fibre homogène (couronne homogène)
- isotropie des contraintes :  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$
- hypothèse de Reuss : même contrainte dans tous les grains

La détermination des contraintes et déformations est effectuée pour plusieurs  $\psi$  et un seul  $\phi$  (indépendance en  $\phi$ ).

Il est nécessaire de définir trois repères :

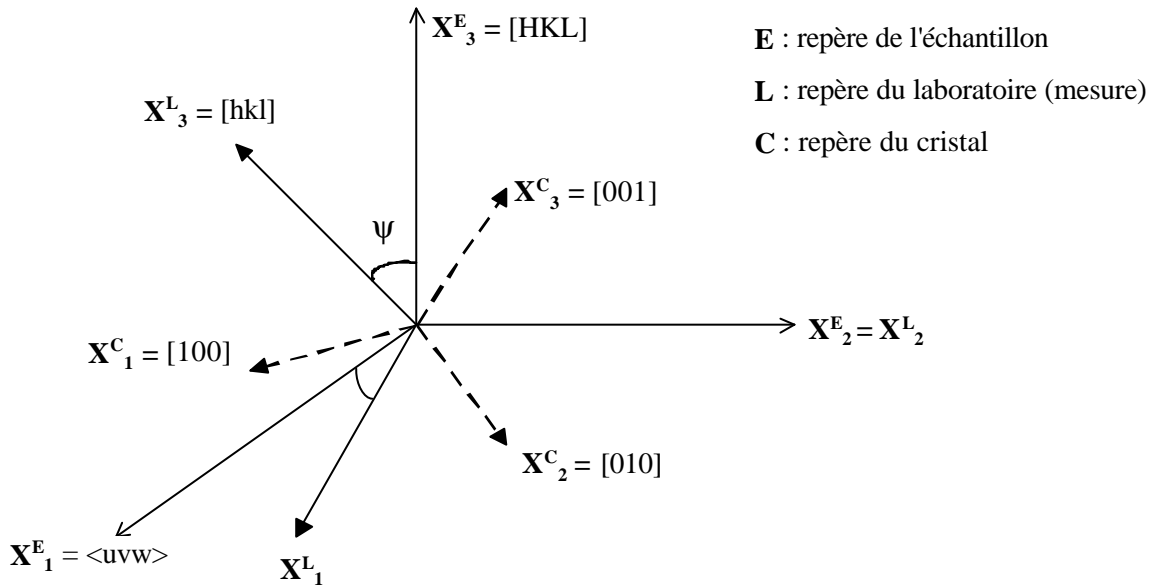


Figure (II-2) : Représentation des différents repères utilisés

Soient les matrices de passage  $w, g, b$  telles que :

$$X^P = b \cdot X^C \quad X^L = g \cdot X^C \quad X^L = w \cdot X^P \quad \text{d'où } g = w \cdot b$$

L'échantillon présentant une texture de fibre autour de l'axe  $\{HKL\}$ , la direction cristalline  $[HKL]$  est par définition confondue avec l'axe  $X_3^E$ . Cette relation nous permet de déterminer certaines composantes de la matrice  $\beta$  :

$$\beta_{31} = H/\sqrt{(H^2+K^2+L^2)} \quad \beta_{32} = K/\sqrt{(H^2+K^2+L^2)} \quad \beta_{33} = L/\sqrt{(H^2+K^2+L^2)}$$

Le repère L est obtenu à partir du repère E par une rotation d'angle  $\psi$  autour de l'axe  $X_2^E$  tel que l'axe  $X_3^E$  soit normal au plan  $(hkl)$ , ce qui nous donne :

$$\cos \psi = \frac{\sqrt{(Hh + Kk + Ll)}}{\sqrt{(H^2 + K^2 + L^2)} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad \text{et} \quad w = \begin{pmatrix} \cos \psi & 0 & -\sin \psi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \psi & 0 & \cos \psi \end{pmatrix}$$

La mesure se fait sur un groupe de cristallites ayant la même orientation (HKL)<uvw> tel que :

$$h = u \sin\psi + H \cos\psi \quad k = v \sin\psi + K \cos\psi \quad l = w \sin\psi + L \cos\psi$$

On en déduit donc :

$$\begin{aligned} \gamma_{31} &= h / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} & \gamma_{32} &= k / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} & \gamma_{33} &= l / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \\ \beta_{11} &= u / \sqrt{(u^2 + v^2 + w^2)} & \beta_{12} &= v / \sqrt{(u^2 + v^2 + w^2)} & \beta_{13} &= w / \sqrt{(u^2 + v^2 + w^2)} \end{aligned}$$

Connaissant les composantes des matrices de passage entre les trois repères, il est maintenant possible de calculer la déformation  $\epsilon_{33}^E$  en fonction des constantes élastiques  $S_{33ij}^C$  et de la contrainte  $\sigma$  appliquée à l'échantillon. Nous avons :

$$\epsilon_{33}^L = S_{33ij}^L \sigma_{ij}^L = S_{33ij}^L \left( \omega_{ik} \omega_{jl} \sigma_{kl}^E \right) = S_{33ij}^L \left( \omega_{i1} \omega_{j1} + \omega_{i2} \omega_{j2} \right) \sigma$$

Sachant que  $S^L = \gamma S^C \gamma^{-1}$  ( $S^C$  étant le tenseur des constantes élastiques du système cubique), nous obtenons l'expression de la déformation dans le repère du laboratoire :

$$\boxed{\epsilon_{33}^L = \left( 2S_{12} + \frac{1}{2}S_{44} \sin^2 \psi + R S_0 \right) \sigma} \quad (\text{II-10})$$

$$\text{où } S_0 = S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44} \text{ et } R = 1 - \left[ \beta_{3k}^4 - \left( \beta_{3k}^4 - \beta_{1k}^2 \beta_{3k}^2 \right) \sin^2 \psi + \beta_{1k} \beta_{3k}^3 \sin 2\psi \right]$$

#### b) Cas particuliers :

Trois cas particuliers se présentent :

$$\begin{aligned} \text{Matériau isotrope :} & \quad S_0 = 0 & : & \quad \epsilon_{\phi\psi} = (2 S_{12} + 0.5 * S_{44} \sin^2 \psi) \sigma \\ \text{Matériau de texture d'axe [100] :} & \quad R = \sin^2 \psi & : & \quad \epsilon_{\phi\psi} = [2 S_{12} + (0.5 * S_{44} + S_0) \sin^2 \psi] \sigma \\ \text{Matériau de texture d'axe [111] :} & \quad R = 2/3 & : & \quad \epsilon_{\phi\psi} = (2 S_{12} + 0.5 * S_{44} \sin^2 \psi + 2S_0/3) \sigma \end{aligned}$$

Dans ces trois cas, la relation entre la déformation et  $\sin^2 \psi$  est linéaire. La contrainte est alors déterminée à partir du calcul de la pente p de cette droite. Nous donnons ci-après l'expression de p pour les trois structures observées dans nos échantillons.

##### (i) Cas du Ni cubique à faces centrées de texture [111]

La pente de la droite donnant la déformation  $\epsilon_{\phi\psi}$  en fonction de  $\sin^2 \psi$  est :

$$p = \frac{1}{2} S_{44} \sigma \Rightarrow \boxed{\sigma = \frac{2p}{S_{44}}} \text{ avec } S_{44} = 8,361 \cdot 10^{-6} \text{ MPa} \quad (\text{II-11})$$

##### (ii) Cas du Ti hexagonal compact de texture [001]

Cette phase est observée dans les échantillons de référence. Nous allons détailler dans ce cas le calcul de la pente p.

Dans le cristallite, la loi de Hooke s'écrit sous la forme tensorielle suivante :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{44} \\ \varepsilon_{55} \\ \varepsilon_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{44} \\ \sigma_{55} \\ \sigma_{66} \end{bmatrix}$$

En posant :  $\sigma = \sigma_{11} = \sigma_{22}$  et  $\sigma_{33} = \sigma_{44} = \sigma_{55} = \sigma_{66} = 0$ , nous obtenons les équations :

$$\begin{cases} \varepsilon_{11} = (S_{11} + S_{12})\sigma \\ \varepsilon_{22} = (S_{12} + S_{22})\sigma \\ \varepsilon_{33} = (S_{13} + S_{23})\sigma = 2S_{13}\sigma \end{cases}, \text{ car } S_{13} = S_{23}$$

Soit  $\mathbf{n}$  la normale au plan de diffraction appartenant au plan  $(\mathbf{X}^p_1, \mathbf{X}^p_3)$  défini précédemment. Dans ce cas, l'angle  $\phi$  est nul, ce qui donne :  $\mathbf{n} = \begin{bmatrix} \sin \mathbf{y} \\ 0 \\ \cos \mathbf{y} \end{bmatrix}$ .

La déformation subie par le plan dans la direction  $\psi$  étant donnée par  $\varepsilon_\psi = \mathbf{n} \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{n}$ , nous obtenons :

$$\varepsilon_\psi = (S_{11} + S_{12} - 2S_{13})\sigma \sin^2 \psi + 2S_{13}\sigma \quad (\text{II-12})$$

La pente de la droite est donc  $p = (S_{11} + S_{12} - 2S_{13})\sigma$ , d'où :

$$\boxed{\mathbf{s} = \frac{p}{S_{11} + S_{12} + S_{13}}} \quad (\text{II-13})$$

$$\text{avec } \begin{cases} S_{11} = 9.625 \times 10^{-6} \text{ MPa} \\ S_{12} = -4.66 \times 10^{-6} \text{ MPa} \\ S_{13} = -1.893 \times 10^{-6} \text{ MPa} \end{cases}$$

### (iii) Cas du Ti cubique à faces centrées de texture [111]

Cette phase est observée dans les échantillons irradiés. De même que pour le nickel, l'expression de la contrainte est  $\boxed{\mathbf{s} = \frac{2p}{S_{44}}}$ , mais la valeur de  $S_{44}$  n'est pas connue dans la bibliographie pour cette phase du titane.

## II.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### II.3.1. APPAREILLAGE

Nos expériences ont été réalisées au Laboratoire de Mécanique et Microstructure des Matériaux (LM3) à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Paris. Nous décrivons ici l'appareillage utilisé :

Le goniomètre Seifert, dont les mouvements en  $\theta$  et  $2\theta$  peuvent être découplés, est équipé d'un porte-échantillon comportant quatre degrés de liberté :

- deux mouvements de translation, l'un vertical, l'autre horizontal
- deux mouvements de rotation d'axe horizontal, l'un parallèle au plan de l'échantillon pour les mouvements en  $\psi$ , l'autre perpendiculaire au plan de l'échantillon pour les mouvements en  $\phi$

Les degrés de liberté en  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$  et  $\psi$  sont motorisés et l'ensemble est commandé par un dispositif de pilotage et d'acquisition de données "DACO" (SOCABIM). L'intensité des pics de diffraction obtenus est mesurée à l'aide d'un détecteur ponctuel à germanium régulièrement refroidi à l'azote liquide.

Deux types de montage peuvent être utilisés pour la détermination des déformations :

- Le montage  $\Omega$  consiste à modifier l'angle d'incidence  $\theta$  en laissant le compteur à une position  $2\theta_0$  fixe. C'est un montage dissymétrique ne pouvant être employé pour des angles  $\psi$  supérieurs à  $40^\circ$
- Le montage  $\psi$  consiste à effectuer une rotation en  $\psi$  en positionnant l'échantillon en  $\theta_0$  et le détecteur en  $2\theta_0$ . Ce montage symétrique permet des mesures pour des angles  $\psi$  atteignant  $65^\circ$ . Nous n'utiliserons pour nos mesures que ce dernier montage.

### II.3.2. REGLAGES

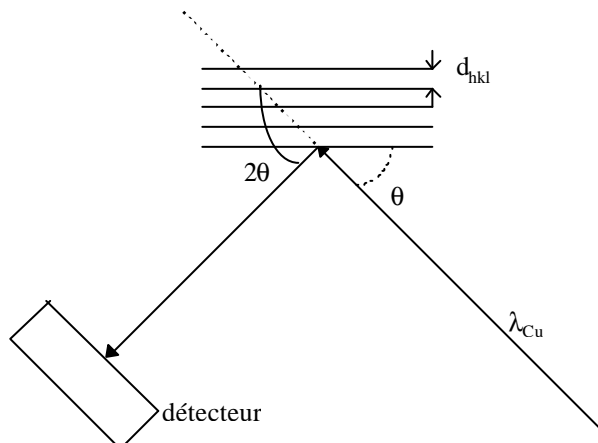
Un mauvais réglage du goniomètre ou un défaut de positionnement de l'échantillon peut se traduire par un déplacement des pics de diffraction, ce qui entraînerait une erreur sur le calcul des contraintes. Il est donc nécessaire de minimiser les erreurs dues à la géométrie du montage.

Les erreurs instrumentales principales sont les suivantes :

- divergence du faisceau incident de rayons X
- excentrement du faisceau de rayons X par rapport au centre du goniomètre
- décentrement de la surface de l'échantillon par rapport au centre de rotation du goniomètre
- initialisation incorrecte du mouvement  $2\theta$

La qualité des réglages doit être régulièrement vérifiée par une mesure complète sur une poudre sans contraintes (par exemple, poudre de Fe pour une anticathode de Cr, poudre de Cu pour une anticathode Cu). Nous rappelons que, dans ce cas, la déformation doit être constante quelque soit l'angle  $\psi$ .

### II.3.3. PRINCIPE DE MESURES



Nous avons utilisé une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{Cu}=1,5406\text{\AA}$ .

La procédure expérimentale consiste à déterminer les angles de Bragg pour différents plans (hkl) appartenant à des cristaux de même orientation et assimilés à un monocristal. Pour cela, les différents plans (hkl) successivement sélectionnés sont amenés en position de diffraction à l'aide de la rotation  $\psi$  du goniomètre (nos échantillons présentant une texture de fibre, la position des pics de Bragg est indépendante de l'angle  $\phi$ ). Nous calculons ensuite les déformations à partir des angles de Bragg obtenus (II-5). Le tracé de la droite  $\varepsilon=f(\sin^2\psi)$  donne la pente  $p$  dont nous déduisons l'expression de la contrainte  $\sigma$  par une régression linéaire (nous donnons dans l'annexe II des exemples de feuilles de calcul).

### III. CARACTERISATIONS STRUCTURALE ET OPTIQUE

Il est nécessaire de bien connaître la structure cristallographique de nos systèmes avant d'en déterminer les contraintes. Les figures de pôles nous permet d'avoir une idée précise de l'orientation des grains dans les couches. La spectroscopie d'absorption X permet de déterminer le voisinage proche des atomes, et donc la structure du matériau sur une courte distance. Cette technique donne également des informations sur l'ordre régnant dans les multicouches.

#### III.1. DETERMINATION DE LA TEXTURE PAR DIFFRACTION X : FIGURES DE POLES

Dans un matériau polycristallin, les grains sont orientés de manière tout à fait aléatoire dans l'espace. Irradié par un faisceau monochromatique de rayons X, ce matériau donne un spectre de diffraction où les différents pics d'intensité, correspondants à la loi de Bragg, sont caractéristiques de la phase cristallisée (figure III-1). Déterminer la texture d'un polycristal revient à donner la distribution des orientations des cristaux constituant le polycristal. Comme nous l'avons défini dans l'annexe II, un matériau polycristallin texturé selon une direction [hkl] présente donc une orientation préférentielle suivant cet axe. La description de la texture cristalline est donnée par une figure de pôle : c'est une carte de répartition des normales à une famille de plans (hkl) pour l'ensemble des cristaux considérés.

Le principe de la mesure consiste à rechercher une raie de diffraction aux petits angles et à en mesurer l'intensité diffractée pour toutes les orientations ( $\phi\psi$ ) de l'échantillon (figure III-1). Nous rappelons que l'angle azimutal  $\phi$  est l'angle de rotation de l'échantillon. De même, l'angle de déclinaison  $\psi$  est l'inclinaison de l'échantillon par rapport au plan vertical. La figure de pôles consiste donc à se positionner sur l'angle de Bragg d'un plan donné, puis à faire des acquisitions successives pour des angles  $\phi$  variant entre  $0^\circ$  et  $360^\circ$ , et des angles  $\psi$  allant de  $0^\circ$  à  $70^\circ$ , l'angle  $2\theta$  restant fixe.

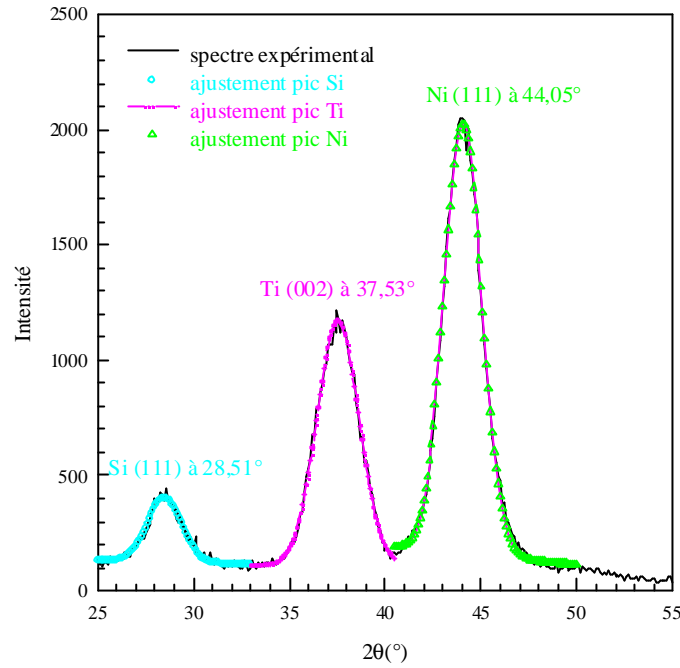


Figure (III-1) : Ajustements des différents pics de diffraction d'un spectre en  $q$ - $2q$  pour un dépôt de dix bicouches NiC/Ti déposé sur un substrat de Si

### III.2. EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE (EXAFS)

#### III.2.1. INTRODUCTION

L'interaction d'un rayonnement avec la matière peut être étudiée sous deux aspects : on peut considérer soit la modification de ce rayonnement sous l'action de la matière, soit la modification de la matière sous l'action du rayonnement.

En effet, le rayonnement traversant la matière peut subir une perte d'intensité par absorption, une perte d'énergie conséquente aux différentes interactions dans la matière, ou enfin une modification du vecteur d'onde suite à une diffusion. En revanche, l'énergie perdue par ce rayonnement est transférée à la matière sous plusieurs formes. Cette énergie peut être ré-émise sous la forme de rayonnements secondaires, ou encore se présenter comme une énergie potentielle d'excitation ou de vibration thermique, l'énergie cinétique de particules éjectées ou de défauts induits. Selon le processus de transfert d'énergie, l'interaction rayonnement-matière est élastique ou inélastique, c'est-à-dire qu'il y a ou non conservation de l'énergie interne après l'interaction.

Nous nous intéresserons plus tard au cas particulier d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda_0$  et de vecteur d'onde  $k_0$  (avec  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ ), arrivant sur la cible avec une énergie  $E_0$  et une intensité  $I_0$ .

#### III.2.2. INTERACTION PHOTONS-MATIÈRE

Dans le cas d'une interaction élastique, les photons interagissent avec le nuage électronique d'un atome dans son ensemble. Cette interaction conservant l'énergie, elle conserve aussi la longueur d'onde.

Prenons maintenant le cas de l'interaction inélastique entre les photons incidents et les électrons individuels du nuage électronique d'un atome. Nous pouvons distinguer deux

mécanismes : l'excitation des niveaux atomiques profonds et l'effet Compton que nous n'aborderons pas ici.

### III.2.2.1. Excitation des niveaux atomiques profonds

Le photon incident cède toute son énergie  $E_0 = h \frac{c}{\lambda_0} = h\nu_0$  à un électron de l'orbitale (notée X) de l'atome. L'absorption du photon permet alors à l'électron d'être élevé à un niveau d'énergie supérieure par transition vers un état vacant ou d'être éjecté hors de l'atome. L'électron ainsi éjecté est appelé photoélectron. L'énergie de sortie du photoélectron est :  $E = h\nu_0 - W_X$ , où  $W_X$  est l'énergie d'extraction d'un électron du niveau X. C'est l'effet photoélectrique.

L'atome ainsi excité va se relaxer selon différents processus :

- Un mode radiatif où le trou laissé par le photoélectron va être comblé grâce à la transition d'un électron d'une orbitale supérieure Y vers l'orbitale X. L'énergie ainsi dégagée va libérer un photon secondaire dont l'énergie  $W_X - W_Y$  est caractéristique de l'atome. Ce processus est à l'origine de la fluorescence X.
- Un mode non radiatif où la transition d'un électron de Y vers le trou laissé en X s'accompagne de l'éjection d'un électron d'une orbitale Y' hors de l'atome. L'atome passe donc d'un état avec un trou en X à un état avec 2 trous en Y. C'est l'émission Auger.

### III.2.2.2. Absorption

Le mécanisme prépondérant de l'absorption de rayons X est l'effet photoélectrique décrit ci-dessus. Le photon incident qui excite un niveau atomique perd toute son énergie. En revanche, les photons X transmis conservent leur énergie incidente. La variation de l'intensité obéit à la loi exponentielle<sup>13</sup> :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \rho x} \quad (\text{III-1})$$

où I est l'intensité transmise,  $I_0$  l'intensité incidente,  $\mu$  le coefficient d'absorption massique,  $\rho$  la masse volumique du matériau traversé et x la profondeur de pénétration du faisceau incident.

Lorsque l'énergie incidente  $E_0$  atteint le seuil critique d'excitation  $W_X$  d'un niveau de l'atome, le coefficient d'absorption augmente brusquement. Ceci se traduit sur un spectre d'absorption par des discontinuités de  $\mu$  aux longueurs d'onde  $\lambda_X$  associées aux énergies  $W_X$  des différents niveaux atomiques. Dans le cas d'un atome isolé, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone au-delà du seuil. En revanche, dans la matière condensée, le spectre d'absorption présente une structure fine autour de chaque seuil d'absorption. Elle s'observe sur l'arête d'absorption elle-même, mais aussi au voisinage avant et après l'arête. Cette structure fine dépend de l'environnement immédiat de l'atome absorbant. La spectrométrie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) consiste à mesurer cette variation oscillatoire du coefficient d'absorption entre 40eV et  $10^3$ eV au-delà du seuil.

### III.2.3. EXAFS

Complémentaire des méthodes de diffraction pour les études structurales, l'EXAFS permet de sonder l'environnement local d'une espèce chimique donnée. Elle renseigne sur l'ordre à courte distance (premiers, seconds et troisièmes voisins d'un atome) alors que la diffraction de rayonnements renseigne sur l'ordre à grande distance. En effet, les distances interréticulaires doivent se répéter sur de grandes distances pour pouvoir être mesurables avec



une bonne précision. Cette technique présente l'avantage de s'appliquer à tous types de matériaux, cristallisés, vitreux ou amorphes alors que la diffraction s'utilise essentiellement dans des systèmes cristallisés.

Les informations obtenues portent surtout sur les liaisons chimiques de l'élément sélectionné avec ses voisins :

- la distance  $R$  entre l'atome absorbeur et ses voisins avec une précision de  $0.02\text{\AA}$
- l'écart statistique  $\sigma$  autour de la position moyenne  $R$
- la nature des atomes voisins
- le nombre de voisins (ou nombre de coordinence) de chaque espèce

### III.2.3.1. Interprétation physique

La probabilité d'absorption d'un photon par un électron de coeur dépend de l'état initial  $|i\rangle$  de l'électron, mais aussi de son état final  $|f\rangle$ . Celui-ci est défini par une onde sphérique sortant de l'atome absorbeur. La rétrodiffusion d'une partie de cette onde par les atomes voisins produit une onde sphérique entrante vers l'atome cible d'origine. L'état final de l'électron est donc déterminé par la somme des ondes sortantes et entrantes dues aux atomes voisins. On peut donc l'écrire sous la forme :

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\delta f\rangle \quad (\text{III-2})$$

où  $|f_0\rangle$  et  $|\delta f\rangle$  sont respectivement la composante due à la diffusion par l'atome et la composante due à la diffusion par les atomes voisins. Dans le cadre des approximations faites précédemment, on exprime  $|\delta f\rangle$  en fonction de  $f_0$  dans le cas d'une rétrodiffusion par un seul atome<sup>14</sup> :

$$|\delta f\rangle = |f_0\rangle \frac{i}{2kr^2} |f(\pi)| e^{i(2kr + 2\delta_1 + \varphi)} \quad (\text{III-3})$$

avec :  $r$  la distance interatomique

$\delta_1$  le déphasage subi par le photoélectron dû au cortège électronique de l'atome central

$f(\pi)$  la fonction de rétrodiffusion qui introduit un déphasage  $\varphi$

Les interférences, constructives ou destructives, entre ces ondes sortantes et entrantes sont à l'origine du comportement oscillant du coefficient d'absorption  $\mu$  en fonction de l'énergie décrit précédemment avec :

$$\mu \propto \left| \langle i | H | f \rangle \right|^2$$

où  $H$  est l'hamiltonien décrivant une absorption dipolaire-électrique.

Nous interpréterons le phénomène EXAFS à partir d'un modèle simple basé sur les approximations suivantes :

- atome central unique ayant un seul niveau profond excité et donnant un seul photon émis sans interaction secondaire
- rétrodiffusion simple de l'onde associée à ce photoélectron par les premiers voisins de l'atome A. La diffusion multiple est donc négligée
- dimensions des atomes petites par rapport à leur distance : l'onde incidente concernée par la diffusion par un atome peut donc être assimilée à une onde plane

Dans ces conditions, pour des énergies  $E \geq 60\text{eV}$  et un système présentant un désordre thermique ou statique moyen, nous pouvons définir le signal EXAFS au seuil K en fonction de l'énergie par :

$$\chi(E) = \frac{\mu_K(E) - \mu_{K,0}(E)}{\mu_{K,0}(E)} = 2 \operatorname{Re} \left| \frac{\langle i | H | \delta f \rangle^*}{\langle i | H | f_0 \rangle^*} \right| \quad (\text{III-4})$$

où  $\mu_K(E)$  et  $\mu_{K,0}(E)$  sont respectivement proportionnels aux coefficients d'absorption de l'atome dans la matière condensée et de l'atome isolé pour les électrons de la couche K de ces atomes.  $\chi(E)$  est donc l'amplitude de variation des oscillations du coefficient d'absorption par rapport au niveau moyen d'absorption sans interférences  $\mu_{K,0}$ .

Soit  $E_K$  l'énergie du seuil K. Le module  $k$  du vecteur d'onde du photoélectron éjecté est alors :

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - E_K)} \quad , \quad \text{avec } E_0 = h\nu_0 \quad (\text{III-5})$$

En injectant les expressions de  $E$  et  $\delta f$  dans l'équation (III-4), on obtient le signal EXAFS en fonction du vecteur d'onde en tenant compte du nombre total de voisins  $J$  autour de l'atome absorbeur central  $A^{15}$  :

$$c(k) = \sum_J \frac{N_J}{k r_J^2} e^{-2s_J^2 k^2} e^{-2r_J / l(k)} |f_J(k)| \sin(2kr_J + \mathbf{j}_{AJ}(k)) \quad (\text{III-6})$$

où  $N_J$  est le nombre d'atomes  $J$  situés à la distance  $r_J$  de l'atome  $A$ ,  $f(k)$  est l'amplitude de diffusion par un atome  $J$ , et  $\phi_{AJ}(k)$  le déphasage subi par le photoélectron pendant son trajet aller-retour de  $A$  à  $J$ . Du fait de l'existence d'un désordre thermique ou structural, le terme de Debye-Waller en  $e^{-2s_J^2 k^2}$  tient compte des fluctuations de  $r_J$  autour d'une position moyenne. Le terme en  $e^{-2r_J / l(k)}$  traduit la disparition du photoélectron après un libre parcours moyen de  $l(k)$  dans la matière, ceci étant dû aux interactions inélastiques subies par le photoélectron dans la matière.

### III.2.3.2. Acquisition et traitement des données

Les opérations d'acquisition et de traitement des données EXAFS se décomposent en plusieurs étapes<sup>16</sup>.

Il faut tout d'abord obtenir le spectre d'absorption  $\mu_K(E)$  par mesure de l'intensité  $I(E_0)$  transmise d'un faisceau de rayons X d'intensité incidente  $E_0$  variable. La gamme d'énergie incidente est limitée à environ 1keV au-delà de l'arête d'absorption sélectionnée (seuil K des matériaux Ni et Ti dans notre cas).

Le spectre obtenu est ensuite converti en spectre  $\chi(E)$ , puis  $\chi(k)$  selon les équations (III-4) et (III-5).

La transformée de Fourier du spectre  $\chi(k)$  permet alors d'obtenir une fonction de distribution radiale  $\chi(r)$  en fonction de la distance à l'atome  $A$ . Cette transformée est calculée après avoir éliminé la partie du spectre  $\chi(E)$  où le signal devient faible et bruité, et la partie à basse énergie où la relation (III-5) n'est pas valable. Cette élimination se fait en multipliant le spectre expérimental par une fonction fenêtre. Le spectre EXAFS étant caractéristique de

toutes les sphères entourant l'atome central A, la fonction de distribution radiale présente plusieurs pics centrés autour sur des positions proches des distances interatomiques, chaque pic correspondant à une couche atomique.

Le spectre EXAFS caractéristique d'une distance interatomique donnée s'obtient en prenant la transformée de Fourier inverse du pic de la fonction de distribution radiale représentatif de cette distance. La détermination des paramètres structuraux de l'échantillon se fait par simulation du spectre EXAFS expérimental caractéristique de la sphère de coordination choisie.

### **III.2.3.3. Dispositif expérimental**

L'acquisition du spectre EXAFS nécessite une source de rayons X intense, un monochromateur de résolution suffisante pour sélectionner l'énergie de seuil  $E_0$  et la faire varier linéairement, un détecteur de rayons X, et un système d'acquisition et de traitement de données. Dans le cadre de nos expériences, nous avons travaillé aux seuils du nickel ( $E_0 \approx 8370 \text{ eV}$ ) et du titane ( $E_0 \approx 4970 \text{ eV}$ ).

#### **a) Le rayonnement incident**

Nous avons utilisé pour nos expériences une source synchrotron dont le flux est  $10^8$  à  $10^{12}$  fois supérieur à celui obtenu avec un tube classique. Le processus de fonctionnement d'une source synchrotron est le suivant : des électrons sont accélérés jusqu'à des vitesses relativistes. Ils ont alors une énergie très supérieure à l'énergie de masse  $\epsilon_0 = 0.511 \text{ MeV}$  de l'électron au repos. Ils sont ensuite injectés dans l'anneau de stockage : c'est une enceinte annulaire horizontale composée d'arcs de cercles reliés par des sections droites, et soumise à un ultravide de  $10^{-9}$  à  $10^{-10} \text{ Torr}$ . Les rayons X sont générés par l'accélération de ces particules le long de cette trajectoire courbe maintenue sur une orbite horizontale fermée grâce à des champs magnétiques appropriés. A la sortie de la source, le rayonnement se propage le long de tubes protégés par du plomb et maintenus sous vide afin d'éviter l'absorption de l'air. Il arrive ensuite dans le hall expérimental isolé de l'anneau de stockage par une protection biologique en béton.

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) situé sur le campus d'Orsay. Il comprend deux anneaux de stockage alimentés en électrons par le Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire et étant chacun spécialisé dans un domaine de longueur d'onde :

- Super Aco pouvant travailler de 4 à  $6 \cdot 10^3 \text{ \AA}$
- DCI (Dispositif de l'Igloo) où les longueurs d'onde varient de  $0,7 \text{ \AA}$  à  $4 \text{ \AA}$ . Les résultats présentés ultérieurement ont été obtenus sur la ligne D44 de cet anneau

#### **b) Le système de détection**

Du fait de la faible épaisseur de nos échantillons, nous n'avons pu recourir à l'EXAFS en mode transmission. Nous avons donc travaillé en détection par conversion d'électrons (CE-EXAFS) : les électrons détectés ici, dits de conversion, résultent de l'ionisation d'un gaz d'hélium par les électrons éjectés de l'échantillon par le faisceau de rayons X incident<sup>17</sup>. Utilisée en mode réflexion, cette méthode est mieux adaptée à l'analyse de surface des matériaux ou des couches minces. En effet, seuls les électrons primaires émis à proximité de la surface de l'échantillon pourront s'en échapper, les électrons émis plus en profondeur étant arrêtés par des chocs subis lors de leur déplacement dans la matière.

La profondeur sondée de l'échantillon avec cette technique est de l'ordre de  $1000 \text{ \AA}$  au seuil du nickel, et de  $400 \text{ \AA}$  au seuil du titane.

### III.3. REFLECTIVITE DE RAYONS X

La réflectivité de rayons X est basée sur le même principe que la réflectivité de neutrons mais elle permet de détecter la variation de densité électronique en fonction de la profondeur alors que la réflectivité de neutrons permet d'observer la variation de densité de longueur de diffusion en fonction de la profondeur de pénétration.

La principale différence se situe au niveau des indices de réfraction<sup>18</sup> puisque contrairement aux neutrons, les rayons X sont sensibles à la densité électronique des atomes. L'indice de réfraction en rayons X est fonction du numéro atomique  $Z$  et sa composante imaginaire n'est plus négligeable. Il est alors de la forme :

$$n_x = 1 - \delta_x + i\beta_x = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} N r_0 (Z + f' + if'') \quad (\text{III-7})$$

avec :  $r_0$  le rayon de l'électron

$\lambda$  la longueur d'onde des rayons X

$N$  le nombre d'atomes par unité de volume

$f'$  et  $f''$  les composantes respectivement réelle (dispersion) et imaginaire (absorption) du facteur de diffusion. Nous rappelons que le facteur de diffusion atomique est le rapport de l'amplitude diffusée par l'atome sur l'amplitude diffusée par un électron libre dans les mêmes conditions. Les composantes  $f'$  et  $f''$  sont répertoriées dans les tables de Henke en fonction de la longueur d'onde incidente  $\lambda$

Les courbes de réflectivité de rayons X et de neutrons dépendent des mêmes paramètres de dépôt des échantillons. En dehors de l'indice de réfraction dont la valeur varie selon la nature des particules incidentes, les valeurs des épaisseurs et rugosité d'interfaces se retrouvent d'une technique à une autre.

Nos expériences de réflectivité de rayons X ont été effectuées à l'Institut d'Optique d'Orsay sur un réflectomètre fonctionnant avec une longueur d'onde fixe ( $\lambda_{K\alpha Cu} = 1.54\text{\AA}$ ) et un angle d'incidence variable. Cette technique nous a permis de caractériser les différents types de verre envisagés pour la fabrication de nos échantillons.

## IV. MESURE DU RAYON DE COURBURE PAR LASER

Ces mesures nous permettent d'obtenir une autre contrainte par rapport à la diffraction de rayons X. En effet, la contrainte déterminée ici n'est plus la contrainte moyenne dans chaque type de couche, mais la contrainte moyenne dans l'ensemble du dépôt.

Le faisceau laser est réfléchi sur la surface de l'échantillon grâce à un miroir semi-réfléchissant situé à la sortie du laser. La rotation de ce miroir permet au faisceau de balayer la surface à étudier sur une ligne (figure IV-1). En effet, le point d'impact ( $x, y, z$ ) du faisceau sur l'échantillon varie avec le point d'impact sur le miroir. La surface de l'échantillon n'étant pas parfaitement plane, les différents points de réflexion sur l'échantillon auront des cotes différentes. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau traverse une lentille convergente située après l'échantillon. Le point d'impact sur cette lentille dépend ici de la cote  $z$  définie précédemment. Cette variation de position d'impact (et donc de cote de la surface de l'échantillon) est enregistrée par le détecteur et reproduite sur l'ordinateur de pilotage.

Le signal linéaire obtenu correspond à la flèche de l'échantillon (variation de la cote par rapport au point le plus bas de la surface) en fonction de la position  $x$  sur la surface de l'échantillon. La pente de cette droite va donner le rayon de courbure à un facteur d'étalonnage près.

Si on fait plusieurs mesures en se plaçant exactement au même endroit, on obtiendra à chaque fois la même valeur de  $R$  à 0,01 près. L'erreur sur la mesure du rayon de courbure est plus due à un problème expérimental qu'à un problème de résolution du montage. En effet, il est difficile pour l'expérimentateur de se positionner systématiquement au même endroit de l'échantillon.

Le calcul de la contrainte moyenne dans le dépôt se fait grâce à la formule de Stoney<sup>19</sup> donnée par l'équation (IV-1). L'expression de la contrainte dans le film dépend alors des épaisseurs du film et du substrat, mais aussi des modules d'Young  $E_0$  et coefficient de Poisson  $\nu_0$  du substrat. Ceci provient de deux hypothèses : la première suppose que les modules élastiques sont identiques pour le film et le substrat, et la deuxième considère que l'épaisseur du film  $t_1$  est négligeable devant celle du substrat  $t_0$ , ce qui est vrai dans notre cas. Avec ces approximations, la relation obtenue est :

$$s_{\text{film}} = \frac{E_0}{1 - \nu_0} \frac{t_0^2}{6 R t_1} \quad (\text{IV-1})$$

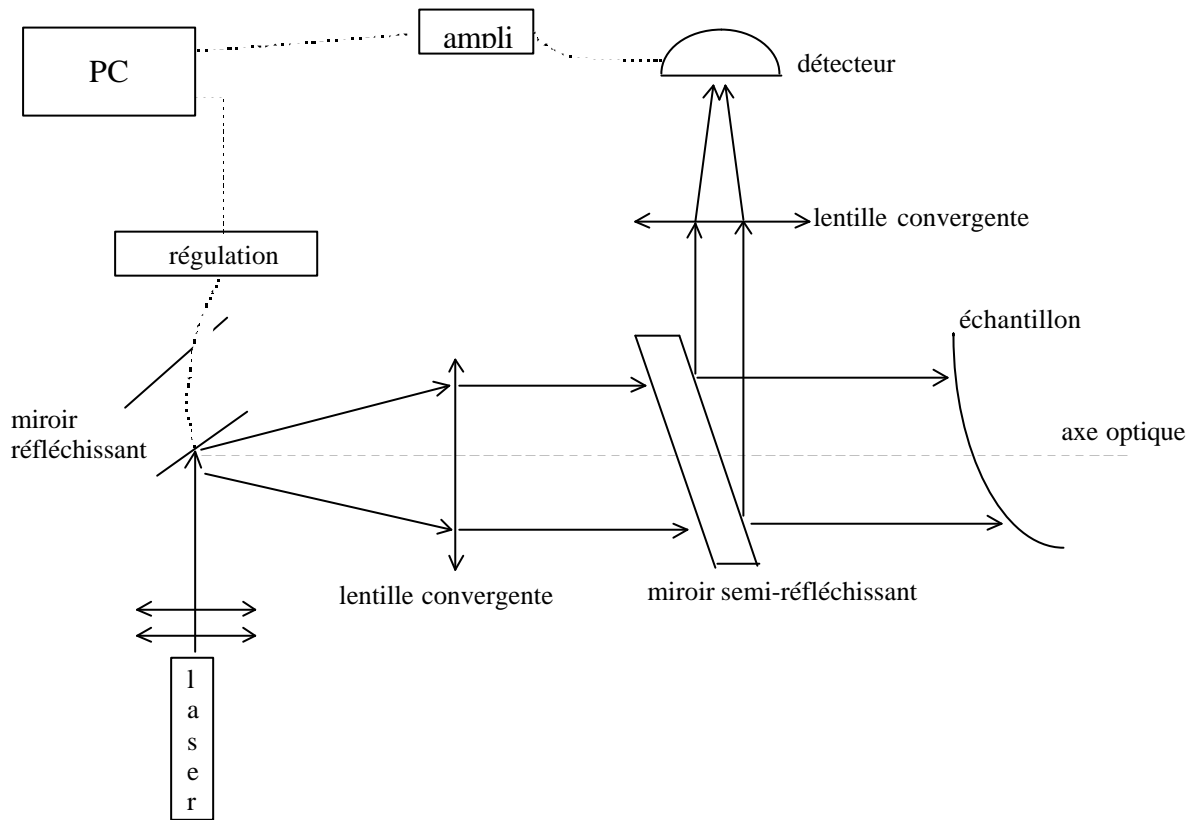


Figure (IV-1) : Schéma du dispositif expérimental

Nos mesures de rayon de courbure par laser ont été effectuées au MATOP, à la Faculté de Saint Jérôme à Marseille.

## V. MESURES PAR FAISCEAU FAISCEAUX D'IONS

Nous nous sommes déjà heurtés, sur des échantillons plus anciens, au problème de l'infiltration d'hydrogène dans nos couches. C'est pour cette raison que nous avons choisi de mettre en oeuvre des techniques d'analyse par faisceaux d'ions afin de déterminer le profil chimique des matériaux.

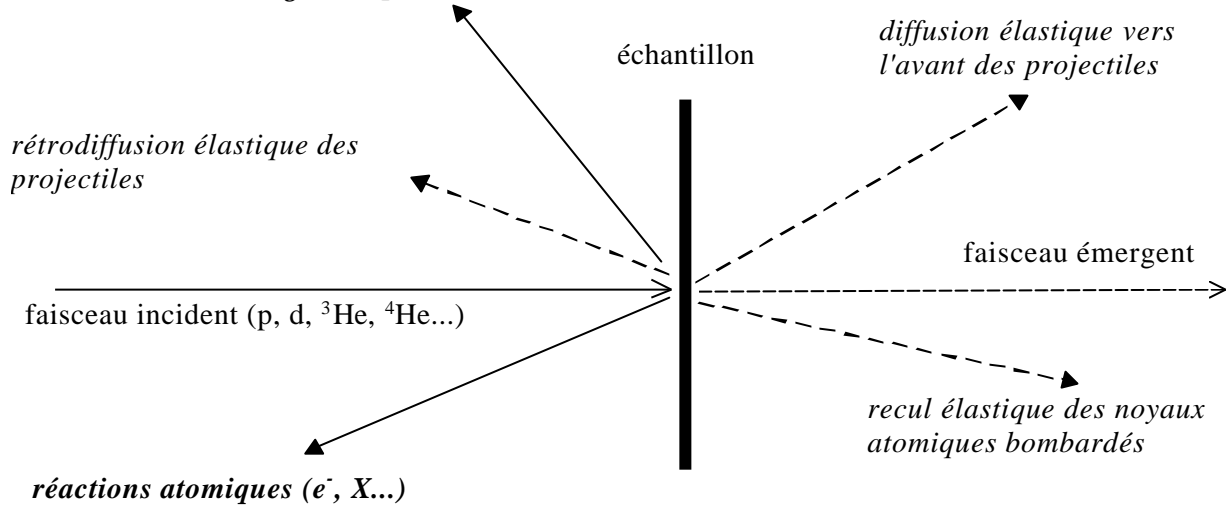
## V.1. RAPPELS SUR LES INTERACTIONS RAYONNEMENT-MATIERE

### V.1.1. GENERALITES

Les techniques d'analyse de surface mettant en oeuvre les faisceaux d'ions consistent à bombarder une cible avec des ions incidents mono-énergétiques ( $E_0 = 0.5-5\text{MeV}$ ) et à analyser en énergie les particules résultant des interactions projectile-cible<sup>20</sup>. Celles-ci se classent en deux catégories (figure V-1) :

- la diffusion élastique, où un simple transfert d'énergie est effectué entre le projectile et la cible (rétrodiffusion élastique des projectiles, diffusion élastique vers l'avant des projectiles, recul élastique des noyaux atomiques bombardés)
- la diffusion inélastique (ou nucléaire), où les produits de la réaction diffèrent des atomes initiaux (réactions nucléaires, réactions atomiques)

**réactions nucléaires** ( $g, \alpha, n, p, \dots$ )



*Figure (V-1) : Principales interactions exploitées par les faisceaux d'ions*

Quelque soit le type d'interaction, les ions incidents sont ralentis le long de leur parcours dans la matière. Cette perte d'énergie inélastique est fonction de :

- la vitesse du projectile, et donc de la distance parcourue dans la cible
- la nature du projectile
- la nature du milieu cible

Elle est généralement utilisée afin de déterminer la profondeur à laquelle les interactions précédentes se sont produites.

### V.1.2. DIFFUSION ELASTIQUE

Nous n'aborderons ici que le cas de la diffusion élastique. Dans la gamme d'énergie choisie, le modèle des "sphères dures" peut encore s'appliquer, les particules étant considérées comme étant non relativistes.

Ce modèle décrit l'interaction entre un projectile de masse  $M$  arrivant avec une énergie  $E_0$  sur une cible au repos de masse  $m$ . Sous l'effet du choc élastique, le projectile est dévié de sa trajectoire initiale d'un angle  $\theta$  et transmet une partie de son énergie à la cible qui prendra une trajectoire selon un angle  $\phi$ . Les angles  $\theta$  et  $\phi$  ainsi que l'énergie transférée au cours de la collision sont déterminés grâce aux lois de conservation d'énergie et de quantité de mouvement.

Si ce phénomène a lieu dans un échantillon, toute analyse ne sera possible que si les angles de diffusion sont tels que les particules émergent de la surface afin d'être détectées.

- Si les ions incidents sont plus légers que les atomes de la cible, alors la diffusion peut avoir lieu dans tout l'espace. C'est le cas pour la rétrodiffusion Rutherford (RBS) où l'angle  $\theta$  est voisin de  $180^\circ$  (généralement entre  $135^\circ$  et  $175^\circ$ ). Cette méthode s'appuie sur la détection des ions incidents rétrodiffusés après le choc (figure V-2).

- Une technique complémentaire à la RBS est la spectrométrie de recul élastique. Elle consiste à détecter les atomes de recul de la cible : le détecteur est alors placé en un angle  $\phi$ . Elle s'applique également dans le cas où les particules incidentes seraient plus lourdes que les atomes de la cible. Nous décrivons ici cette méthode.

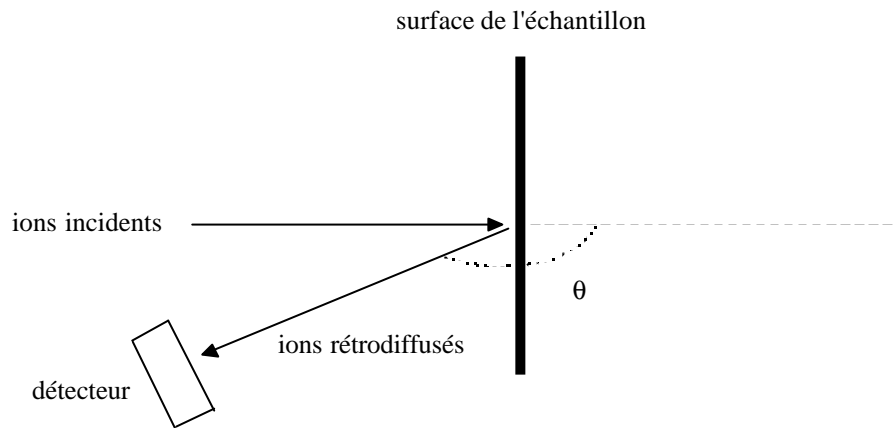


Figure (V-2) : Configuration utilisée en rétrodiffusion de Rutherford

## V.2. ERDA

### V.2.1. PRINCIPE

La spectrométrie de recul élastique (Elastic Recoil Detection Analysis "ERDA") est une technique permettant d'obtenir un profil de concentration chimique d'éléments légers tels que l'hydrogène<sup>21, 22</sup> et le deutérium dans des solides et sur une épaisseur de quelques microns.

Pour mesurer l'énergie des protons de recul, il existe deux types de géométrie pour la détection de protons :

- La géométrie en transmission, où les protons de recul issus de la collision sont observés une fois qu'ils ont traversé la cible. Cette géométrie ne peut donc s'appliquer qu'aux échantillons minces ( $< 30\mu\text{m}$ ).

- La géométrie en réflexion est mieux adaptée aux échantillons plus épais. Les ions arrivent sur la surface de la cible en incidence quasi-rasante (entre  $10^\circ$  et  $20^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon) et l'angle de détection est également rasant (entre  $20^\circ$  et  $40^\circ$  par rapport à la surface) (figure V-3). Dans ce cas, l'épaisseur analysée est de l'ordre de  $0.5\mu\text{m}$ . Dans les deux configurations, on risque de détecter en même temps les ions incidents diffusés dans la matière et les protons de recul. Afin de s'affranchir de la contribution de ces ions, un écran absorbant est généralement placé devant le détecteur. Les ions du faisceau, lourds, sont alors bloqués mais les protons de recul, légers, sont bien recueillis par le détecteur. En effet, d'après la formule de Bethe-Bloch<sup>23</sup> (V-1), le ralentissement d'un ion arrivant sur une cible (ici l'écran absorbant) avec une énergie  $E$  est donné par :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4pZ^2e^4}{m_0V^2} \frac{N_A}{A} \ln\left(\frac{2m_0V^2}{I}\right), \quad \text{avec } V = 1,384 \sqrt{\frac{E}{M}} \quad (10^9 \text{ cm.s}^{-1}) \quad (\text{V-1})$$

où : - A et z sont respectivement les masse et numéro atomiques de l'écran absorbant  
 - M et Z sont respectivement les masse et numéro atomiques des ions/protons arrivant sur l'écran

- V leur vitesse
- e et  $m_0$  sont respectivement la charge et la masse au repos de l'électron
- I est le potentiel moyen d'ionisation
- $N$  est le nombre d'Avogadro

En remplaçant la vitesse V par son expression en fonction de E et M, cette relation devient :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z^2 M e^4}{1,915 m_0 E} \frac{N_z}{A} \ln\left(\frac{3,831 m_0 E}{IM}\right) \quad (V-2)$$

On voit que plus le numéro Z et la masse M atomiques sont élevés, plus l'ion est ralenti rapidement dans le milieu.

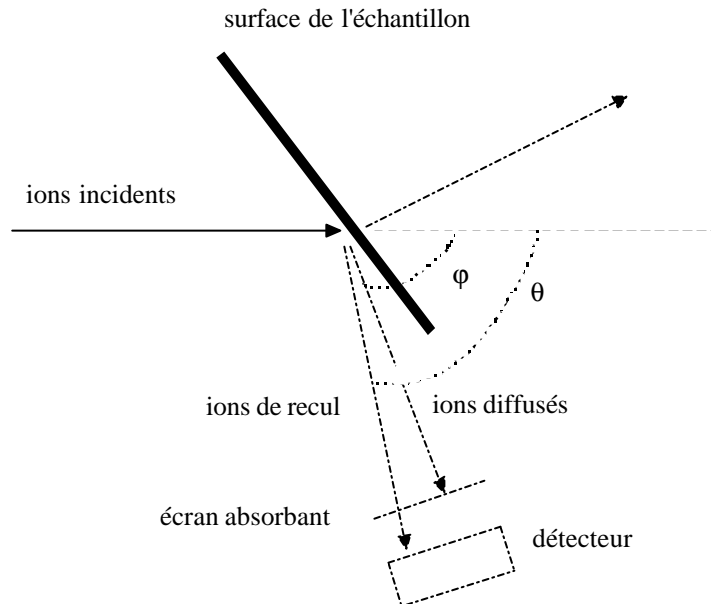


Figure (V-3) : Configuration en réflexion utilisée en ERDA

#### V.2.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental destiné à l'ERDA comprend essentiellement :

- un accélérateur de particules de type Van de Graaf pouvant produire des faisceaux de protons, deutérons,  $He^{3+}$ ,  $He^{4+}$ ...
- une chambre de collision maintenue sous un vide d'environ  $7.10^{-7}$  Torr grâce à une série de bancs de pompage déposés le long du faisceau et au niveau de la chambre. Pour réduire les effets de pollution de surface en carbone et hydrogène due au gaz résiduel, l'enceinte est munie d'un piège froid : il est constitué d'un cylindre refroidi à l'azote liquide, placé près de l'échantillon et dont l'axe coïncide avec celui du faisceau
- un système de porte-échantillon
- un détecteur de particules chargées de type semi-conducteur à barrière de surface de  $50mm^2$  et  $50\mu m$  d'épaisseur. Il est placé sur un support muni d'un mouvement de rotation permettant de choisir un angle de détection des protons de recul  $\phi$  variant de  $10^\circ$  à  $90^\circ$ . La résolution est estimée à 9keV pour des protons de recul de 1MeV. En géométrie de réflexion,



le détecteur est précédé d'un écran absorbant de mylar dont l'épaisseur est calculée de manière à arrêter les hélions diffusés et laisser passer les protons de recul

- les impulsions du détecteur sont traitées grâce à une chaîne électronique composée d'un préamplificateur et d'un amplificateur relié à un codeur. Un analyseur multicanal couplé à cette chaîne permet de stocker les spectres dans des zones de mémoire de 1024 à 2048 canaux, ainsi que de communiquer avec le micro-ordinateur pour le traitement des spectres. A chaque numéro de canal correspond une énergie, ce qui permet de déterminer la profondeur d'émission des atomes de rétrodiffusion en RBS ou de recul en ERDA. Le nombre de particules détectées est enregistré dans chaque canal, et cette intensité est proportionnelle à la concentration des particules détectées. Le spectre obtenu donne donc la concentration d'ions détectés en fonction de l'énergie dont sera ensuite déduite la profondeur d'émission

Nos expériences ont pu être effectuées grâce à l'accélérateur Van de Graaf de 2MV de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay. Nous avons travaillé en géométrie de réflexion avec un faisceau incident d'ions  $\text{He}^{4+}$  d'une énergie de 1MeV à 2MeV et arrivant sur l'échantillon avec une incidence de  $15^\circ$  par rapport à sa surface. Le diamètre du faisceau est d'environ 1mm et l'angle de détection a été choisi à  $30^\circ$ .

Des expériences similaires ont été effectuées sur l'accélérateur ARAMIS du Centre de Spectroscopie Nucléaire et de Spectroscopie de Masse de la Faculté d'Orsay.

### V.2.3. SIMULATION DES SPECTRES EN ENERGIE

L'étude des paramètres de collision et du dispositif expérimental permet une interprétation complète du spectre en énergie des protons de recul. Celle-ci s'effectue en trois étapes.

1) Il s'agit en premier lieu de décrire l'échantillon comme une superposition de couches "mathématiques" homogènes, d'environ 5nm d'épaisseur et parallèles à la surface. A l'intérieur de chaque couche, l'énergie des particules avant la collision sera considérée comme étant constante, et égale à l'énergie  $E_i$  de la particule à la sortie de la tranche précédente.

Pour les ions diffusés : l'énergie après la collision est de :  $E_i = E_0 - \sum_i w_i^{\text{ion}}$ , où  $w_i^{\text{ion}}$  est l'énergie perdue par l'ion diffusé dans la  $i^{\text{me}}$  tranche de la cible

Pour les protons de recul : l'énergie après la collision dans une tranche  $i$  est de :

$$E'_i = K' E_i \text{ où } K' \text{ est le facteur cinématique}$$

Un proton initialement situé dans une tranche  $n$  traverse des tranches  $i$  successives pour sortir de la cible. A la sortie, son énergie est de :  $E_{i,n} = K' E_i - \sum_{j=0}^{i-n} w_{n,n-j}^p$ , où  $w_{n,n-j}^p$  est l'énergie perdue par le proton dans la tranche  $n-j$ .

Avant d'être détecté, le proton doit encore franchir l'écran absorbant destiné à stopper les ions diffusés. Après l'écran, l'énergie du proton détecté est de :

$$E_{l,i,\text{ecran}} = E_{l,i} - \sum_j W_{\text{abs},j}, \text{ où } W_{\text{abs},j} \text{ est la perte d'énergie du proton à travers l'écran absorbant.}$$

Si la cible est multi-élémentaire, la loi de Bragg sur l'additivité linéaire des pertes d'énergie peut être appliquée.

2) En second lieu, il faut évaluer la variation statistique de perte d'énergie des ions incidents et des protons de recul. En effet, lorsque la particule traverse la cible, elle est notamment ralentie par de nombreuses collisions avec les cortèges électroniques rencontrés sur sa trajectoire. C'est le phénomène de "straggling" :

- Si l'échantillon est mince, cet effet est négligeable
- Si l'échantillon est épais, ce phénomène devient prépondérant et est soumis à des fluctuations statistiques. Un élargissement du spectre en énergie des protons de recul à la sortie de la cible est observé.

Il existe d'autres origines à la dispersion en énergie :

- géométrie de la détection
- résolution de la détection

3) Enfin, il est possible de reconstituer le spectre expérimental des protons de recul. On utilise pour cela la méthodologie suivante :

Soit  $H(E_r)$  le nombre de protons détectés à une énergie  $E_r$ . Il est relié à cette énergie par l'expression suivante<sup>24</sup> :

$$H(E_r) = \frac{\Delta\Omega \cdot Q \cdot N(x) \cdot s(q, E(x))}{S_r(E_r) \left[ G + \frac{K' S(E(x))}{S_r(K' E(x))} \right]} \quad (V-3)$$

avec : -  $\Delta\Omega$  l'angle solide de détection

- $Q$  le nombre d'ions incidents
- $N(x)$  la concentration en atomes analysés dans la cible
- $\sigma$  la section efficace de l'interaction ion-proton
- $S(E(x))$  et  $S_r(E_r(x))$  les ralentissements respectifs des ions incidents et des protons de recul
- $G$  un facteur caractéristique de la géométrie de la manipulation

(i) Au départ, le profil de concentration en hydrogène est défini arbitrairement. D'après la formule (2), il est alors possible de calculer l'intensité détectée canal par canal, c'est-à-dire pour chaque énergie. En intégrant le résultat sur l'ensemble des canaux, on obtient l'intensité pour chaque tranche du matériau. Il ne reste plus qu'à sommer le résultat sur l'ensemble des tranches pour obtenir l'intensité détectée sur toute l'épaisseur analysée.

(ii) Ce spectre calculé est ensuite comparé au spectre expérimental.

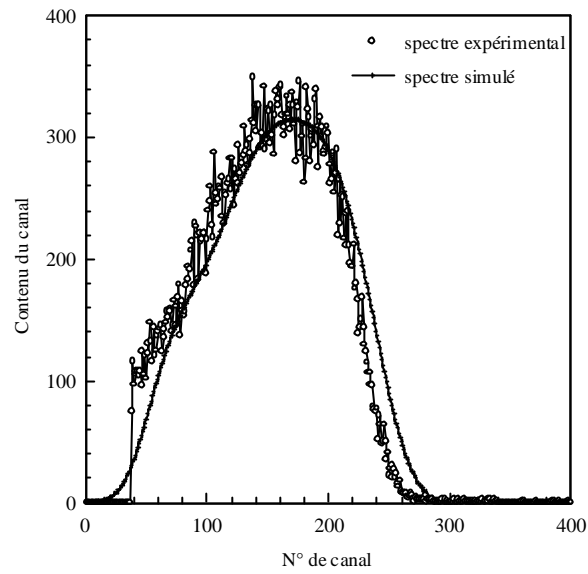
(iii) L'ajustement est enfin réitéré par la méthode des moindres carrés jusqu'à ce que le spectre calculé s'adapte parfaitement au spectre expérimental.

Nous résumons ici les différentes étapes du dépouillement des spectres ERDA :

- définition du profil d'hydrogène
- calcul de l'intensité détectée  $H(E_r)$  canal par canal, puis tranche par tranche sur toute l'épaisseur de la cible
- comparaison de ces données calculées avec celles du spectre expérimental
- itération de l'ajustement jusqu'à une bonne coïncidence entre les spectres calculé et expérimental

Une telle reconstitution du spectre expérimental permet d'une part de tester les différentes hypothèses formulées et les modèles utilisés pour décrire les différents processus, et d'autre part, de faire une étude de l'hydrogène contenu dans les solides de façon à pouvoir caractériser son évolution (processus de diffusion) et extraire son profil de concentration. La

figure (V-4) présente les spectres ERDA expérimental et simulé d'un échantillon irradié aux neutrons thermiques et contenant de l'hydrogène.



*Figure (V-4) : Spectres expérimental et simulé d'un dépôt dix bicouches sur Si présentant un pic d'hydrogène après irradiation aux neutrons thermiques*

BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> J. C. Charmet, P. G. de Gennes, *J. Opt. Soc. Am.*, **73**, 12, 1984, pp 1777-1784.
- <sup>2</sup> T. Ebisawa, N. Achiva, S. Yamada, T. Akiyoshi, S. Okamoto, *J. Nucl. Sc. Tech.*, **16**, 9, 1979, pp 647-659.
- <sup>3</sup> C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, "Mécanique Quantique", édition Hermann, 1980.
- <sup>4</sup> G. L. Squires, "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering, edited by Cambridge University Press, 1978.
- <sup>5</sup> F. Mezei, P.A. Dagleisch, *Commun. Phys.*, **2**, 1977, p.41-43.
- <sup>6</sup> S. Yamada, T. Ebisawa, N. Achiwa, T. Akiyoshi, S. Okamoto, *Annu. Rep. Reactor Inst. Kyoto Univ.*, **11**, 1978, p. 8-27.
- <sup>7</sup> J.B. Hayter, H.A. Mook, *J. Appl. Cryst.*, **22**, 1989, p.35-41.
- <sup>8</sup> A. Menelle, International Workshop on Neutron Research and Applications, March 24<sup>th</sup>-26<sup>th</sup> 1994, Budapest, Hungary.
- <sup>9</sup> P. Gergaud, thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 1992.
- <sup>10</sup> L. Brillouin, "Les Tenseurs en Mécanique et Elasticité", édition Masson & Cie Editeurs, 1960.
- <sup>11</sup> M. Barral, J. M. Sprauel, "Residual Stresses in Science and Technology", edited by Machrauh & Hauk, 1987.
- <sup>12</sup> M. Zaouali, thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 1990.
- <sup>13</sup> J. P. Eberhart, "Analyse Chimique et Structurale des Matériaux", édition Dunod.
- <sup>14</sup> A. Menelle, thèse de 3<sup>ème</sup> cycle de l'Université de Paris VI, 1987.
- <sup>15</sup> B. K. Teo, "EXAFS : Basic Principles and Data Analysis", edited by Springer-Verlag, 1986.
- <sup>16</sup> P. Chartier, thèse de 3<sup>ème</sup> cycle de l'Université de Poitiers, 1990.
- <sup>17</sup> M. Jaouen, P. Bouillaud, T. Girardeau, P. Chartier, J. Mimault, G. Tourillon, *J. Phys. : Condens. Matter*, **2**, 1990, pp 8113-8122.
- <sup>18</sup> T. P. Russel, *Mat. Sc. Rep.*, **5**, 1990, pp 172-271.
- <sup>19</sup> I. C. Noyan, C. C. Goldsmith, IBM Research Division, Report n° RC 14808(# 66321), July 1989.
- <sup>20</sup> D. Boutard-Gabillet, *Ann. Chim. Fr.*, **19**, 1994, pp 269-281.
- <sup>21</sup> J. Tirira, J. P. Frontier, P. Trocellier, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, **130**, 2, 1989, pp 279-286.
- <sup>22</sup> J. Tirira, P. Trocellier, J. P. Frontier, P. Trouslard, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B45**, 1990, pp 203-207.
- <sup>23</sup> G. De Conninck, "Introduction to Radioanalytical Physics", edited by Elsevier, 1978.
- <sup>24</sup> J. Tirira, thèse CEA, 1990.



### ***CHAPITRE III.***

#### ***CHOIX ET CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS***

<b>I. ELABORATION ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS.....</b>	<b>73</b>
I.1. Technique de dépôt.....	73
I.2. Technique d'irradiation.....	74
I.3. Choix des fluences d'irradiation.....	76
<b>II. ECHANTILLONS ANTERIEURS.....</b>	<b>77</b>
II.1. Rappels des résultats.....	77
II.2. Mise en évidence de la présence d'hydrogène par spectrométrie de recul élastique .....	77
II.2.1. Echantillon sam209.2 .....	78
II.2.2. Echantillon sam209.1 .....	78
II.2.3. Résultats quantitatifs .....	79
II.3. Conclusion.....	79
<b>III. NOUVEAUX ECHANTILLONS.....</b>	<b>80</b>
III.1. Choix du substrat.....	80
III.1.1. Différents types de verre, traitements.....	80
III.1.2. Caractérisation par microscopie à force atomique .....	81
III.1.3. Caractérisation par réflectivité de neutrons.....	83
III.1.4. Conclusion .....	87
III.2. Elaboration des dépôts .....	87
III.3. Traitements.....	88
III.3.1. Conditions d'irradiation.....	88
III.3.2. Conditions de recuits .....	88
III.4. Récapitulatif des caractéristiques des échantillons.....	88

## CHOIX ET CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS

Les travaux réalisés par B. Ballot<sup>1</sup> sur les multicouches  $\text{NiC}_x/\text{Ti}$  pour miroirs à neutrons avaient mis en évidence un comportement complexe de ces systèmes sous irradiation. C'est pourquoi de nouvelles études étaient nécessaires pour bien comprendre tous les phénomènes mis en jeu.

Nous avons donc élaboré des échantillons similaires, différant des premiers échantillons par leur substrat et les traitements subis. Comme nous l'avons déjà mentionné, les guides de neutrons sont élaborés sur des substrats différents selon leur emplacement par rapport au coeur du réacteur. Le comportement du substrat influant sur la tenue sous irradiation du dépôt, il est nécessaire de pouvoir mesurer l'évolution de dépôts similaires déposés sur des substrats différents. Nous avons choisi d'utiliser un substrat de Si et un substrat de verre : nous avons pour cela mené une étude du comportement de plusieurs types de verre (verre flotté et verres borés).

Parallèlement à cela, les guides de neutrons sont soumis non seulement l'irradiation des neutrons, mais également à un échauffement important dû aux rayonnements  $\gamma$  émis. De ce fait, une partie de nos échantillons a été irradiée, et l'autre recuite. La comparaison des résultats obtenus sur les deux familles d'échantillons nous permettra de séparer les effets de température et d'irradiation proprement dite. Nous précisons que le recuit ne nous permettra pas de simuler les excitations électroniques induites par les rayonnements  $\gamma$ .

### I. ELABORATION ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

Les deux séries d'échantillons ont été élaborés avec la même technique de dépôt, et irradiées aux mêmes fluences.

#### I.1. TECHNIQUE DE DEPOT

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide, fonctionnant à froid en plasma luminescent, dans un gaz maintenu sous une pression réduite. Le matériau à déposer (cible) est introduit dans une enceinte à vide et fixé sur une électrode ensuite portée à une tension négative de 3 à 5kV (la cathode). Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Elle est généralement reliée à la masse et sert de porte-substrat. Lorsque la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1Pa et  $10^2\text{Pa}$ , le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel qui devient conducteur. Un nuage luminescent localisé apparaît alors entre les deux électrodes. Le gaz résiduel contient des électrons attirés par l'anode, et des ions positifs attirés par la cathode. Lors de leur collision avec les atomes de la cible, ces ions leur communiquent leur quantité de mouvement. Lorsque celle-ci est suffisamment élevée, on observe l'arrachement des atomes de la cible. Les atomes ainsi éjectés de la cible se condensent et recouvrent progressivement le substrat placé sur l'anode. Ce phénomène entraîne un échauffement de la cible, d'où la nécessité de la refroidir.

La pulvérisation en mode magnétron consiste à combiner au champ électrique créé par la cathode un champ magnétique intense perpendiculaire au champ électrique. Ceci induit un allongement de la trajectoire des électrons s'enroulant autour des lignes de champ magnétique, augmentant ainsi



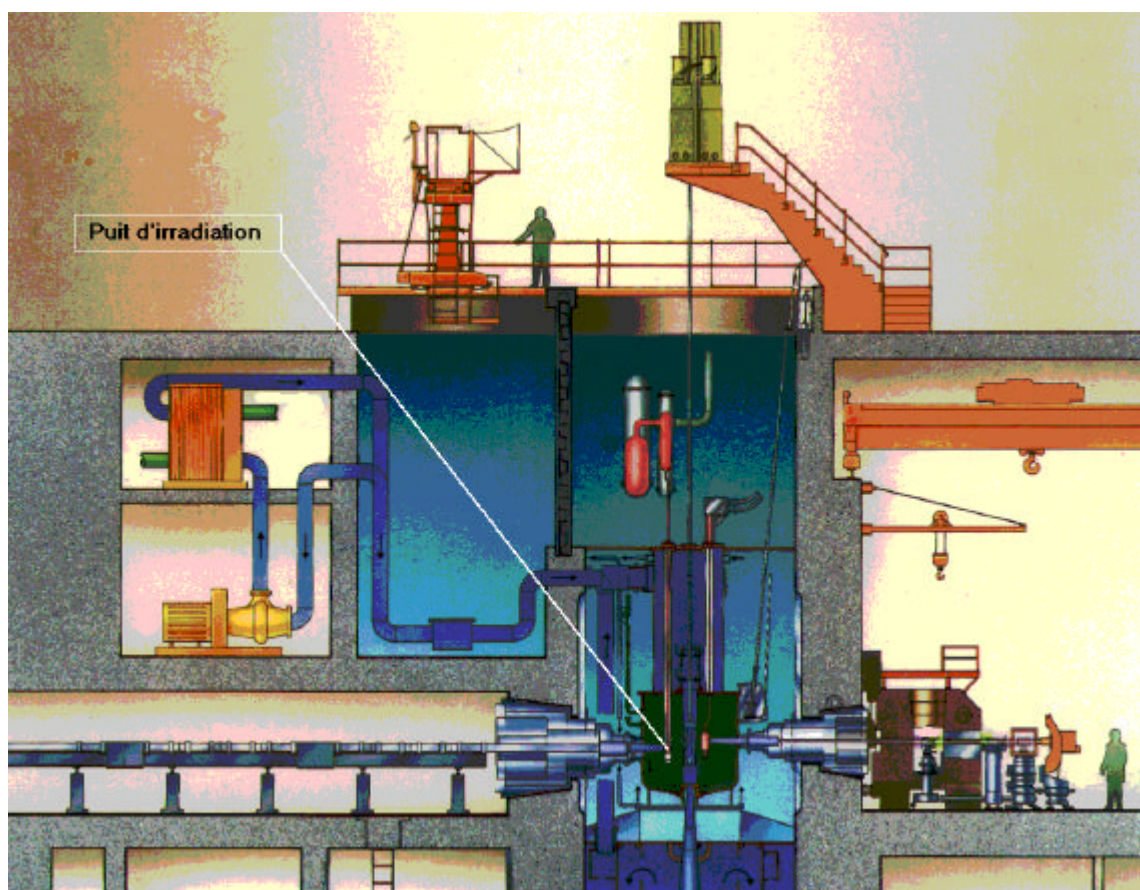
considérablement l'efficacité d'ionisation de l'argon. L'augmentation du nombre de molécules gazeuses ionisées à proximité de la cathode résultant de ce dispositif entraîne une augmentation importante du bombardement ionique de la cible et par conséquent, un accroissement de la quantité d'atomes éjectés de la cible. Les vitesses de dépôt ainsi obtenues sont donc considérablement plus élevées qu'en pulvérisation classique tout en nécessitant une pression de travail moindre.

Le dépôt de couches successives se fait en déplaçant alternativement le substrat devant deux cibles ( $\text{NiC}_x$  et Ti dans notre cas). Notre substrat de verre se présentant sous la forme d'une grande plaque de  $(100 \times 50 \times 0,5) \text{ cm}^3$ , il est nécessaire, lors du dépôt, de la translater devant la cible afin de la recouvrir entièrement. Connaissant la vitesse de pulvérisation, l'épaisseur du dépôt est alors contrôlée grâce à la vitesse de passage du substrat devant la cible.

## ***1.2. TECHNIQUE D'IRRADIATION***

Afin d'être capable de prévoir le comportement sous irradiation des guides de neutrons, nous devons tout d'abord les irradier dans des conditions les plus proches possibles des conditions réelles. Plusieurs réacteurs étaient envisageables pour effectuer des irradiations aux neutrons thermiques : Orphée, ILL et Osiris. Ce dernier faisant intervenir principalement des neutrons rapides, nous avons restreint notre choix à Orphée et à l'ILL. Malgré un flux moindre, Orphée permet toutefois d'obtenir des fluences élevées (voir tableau I-1). De plus, pour des raisons de proximité, son accès nous est plus aisé, ce qui simplifie de manière importante tous les problèmes de conditionnement et de manipulation des échantillons irradiés. Pour ces raisons, nous avons finalement effectué toutes nos irradiations à Orphée.

Les échantillons sont conditionnés dans des navettes étanches dites REA en aluminium. Ces navettes sont ensuite descendues dans le puits d'irradiation du réacteur. Il se situe dans la piscine d'eau lourde entourant le cœur du réacteur (voir figures I-1 et I-2), et est dédié à l'irradiation des matériaux dans un but industriel ou médical (production d'isotopes, dopage du Si...). Le flux thermique moyen dans ce puits est de  $5.10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .



*Figure (I-1) : Coupe du réacteur*

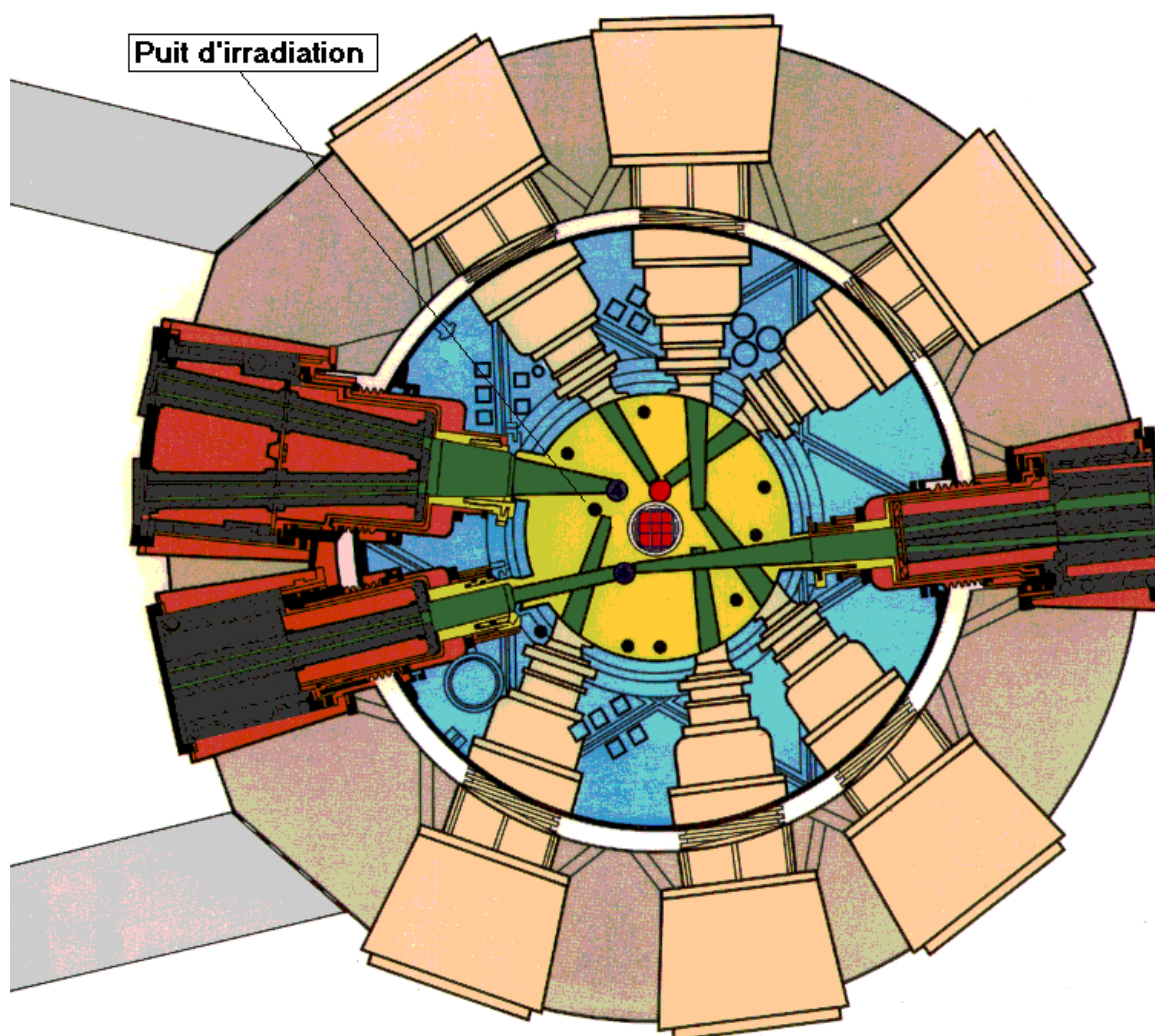


Figure (I-2) : Vue de haut du réacteur

### I.3. CHOIX DES FLUENCES D'IRRADIATION

A l'heure actuelle, la perspective de construire un réacteur produisant un flux de neutrons plus élevé que celui de l'ILL est écartée. Pour notre étude, nous avons donc pris l'ILL comme référence. Ceci nous a amené à choisir des fluences d'irradiation correspondant à un fonctionnement d'environ vingt ans pour des guides similaires à ceux de l'ILL (voir tableau ci-dessous). De manière à limiter le temps nécessaire aux activation et désactivation des échantillons, nous avons limité notre taux d'irradiation maximum à une irradiation de un mois dans Orphée.

Fluences ( $\text{n.cm}^{-2}$ )	Réacteur Orphée		Réacteur ILL	
	avant bouchon ( $10^{11} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	après bouchon (début des guides) ( $10^{10} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	avant bouchon ( $7.10^{11} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	après bouchon (début des guides) ( $7.10^{10} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
OR1/4 ( $2,5.10^{19}$ )	8 ans	80 ans	1 an	11 ans
OR1/2 ( $5,5.10^{19}$ )	17 ans	174 ans	3 ans	25 ans
OR1 ( $1,2.10^{20}$ )	38 ans	380 ans	6 ans	54 ans

Tableau (I-1) : Comparaison des durées de vie correspondant aux fluences choisies à Orphée et à l'ILL

## II. ECHANTILLONS ANTERIEURS

Pour les travaux de B. Ballot, des empilements de dix bicouches  $\text{Ni}_x\text{C}_{1-x}$  / Ti (où  $x = 10\%$ ) d'une période de  $100\text{\AA}$  et déposés sur Si ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron au Laboratoire d'Optique Electromagnétique (Faculté de Saint Jérôme, Marseille). La machine de dépôt utilisée, de taille relativement restreinte, a permis de fabriquer des échantillons assez petits, un par un. Ils ont ensuite été irradiés aux neutrons thermiques au réacteur Orphée (CE Saclay) sous les fluences OR1/2 et OR1 données précédemment.

Les références de ces échantillons sont données ci-dessous :

- l'échantillon dit SAM210.1 de référence
- l'échantillon dit SAM209.2 irradié jusqu'à la fluence OR1/2
- l'échantillon dit SAM209.1 irradié jusqu'à la fluence maximale OR1

### II.1. RAPPELS DES RESULTATS

Les échantillons ont ensuite été caractérisés par réflectivité de neutrons, diffraction de rayons X en  $\theta$ -2 $\theta$ , CE-EXAFS et Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution.

La réflectivité de neutrons a montré peu d'altération des propriétés optiques des échantillons après l'irradiation. En revanche, pour certaines fluences, cette méthode a mis en évidence une diminution de la densité de longueur de diffusion moyenne des couches, et une augmentation de la période de l'empilement : cette variation a été attribuée à un changement structural. La diffraction X n'a montré aucune modification des couches de nickel cubiques à faces centrées (cfc) texturées selon la direction (111), mais pour les deux fluences faibles, le titane, initialement hexagonal compact orienté selon la direction (002), change de direction privilégiée. Les expériences d'EXAFS ont mis en évidence une distance premiers voisins Ti-Ti surprenante de  $3,10\text{\AA}$  comparée à  $2,87\text{\AA}$  avant irradiation. Associées ensuite à quelques expériences de microscopie électronique, elles ont permis d'identifier la nouvelle phase du titane à une structure cfc de texture (111) et de paramètre de maille  $4,38\text{\AA}$ . Ce phénomène n'apparaît pas pour le taux d'irradiation maximal.

Actuellement, le changement de phase du titane est attribué à la formation d'un composé  $\text{Ti}_y\text{H}_{1-y}$  due à la radiolyse de l'humidité de l'air contenu dans les navettes d'irradiation. Il nous a donc paru nécessaire de vérifier cette hypothèse par des expériences permettant de déterminer quantitativement la teneur en hydrogène dans les échantillons irradiés. La technique d'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) est appropriée à cette étude.

### II.2. MISE EN EVIDENCE DE LA PRESENCE D'HYDROGENE PAR SPECTROMETRIE DE RECOIL ELASTIQUE

Les expériences décrites ci-dessous ont été effectuées à l'accélérateur Van de Graaf de l'INSTN.

Pour chacun des échantillons, des spectres de RBS ont été préalablement enregistrés :

- Les pics de rétrodiffusion de Ti et Ni ont pu être observés mais la résolution en profondeur de la technique (supérieure à  $100\text{\AA}$ ) ne nous a pas permis de séparer les couches de  $50\text{\AA}$  de notre empilement. De plus, il aurait fallu disposer d'une énergie plus élevée que celle que nous avons utilisée pour séparer les masses atomiques de ces deux matériaux ( $\Delta M=11$ ). En effet, pour deux éléments de numéros atomiques voisins, la résolution en masse atomique est d'autant meilleure que l'énergie

incidente est importante. En revanche, pour une énergie donnée, la résolution en masse est d'autant moins bonne que les numéros atomiques détectés sont élevés.

- Les spectres de RBS nous ont permis de déterminer le nombre  $Q$  d'hélium incidents. Comme nous le montrons dans le chapitre II (TECHNIQUES EXPERIMENTALES, équation V-3), ce nombre est nécessaire pour ajuster quantitativement les spectres d'ERDA obtenus.

#### II.2.1. ECHANTILLON SAM209.2

Le spectre de l'échantillon de référence SAM210.1 présente un pic superficiel d'hydrogène de contamination.

Le spectre de l'échantillon irradié OR1/2 présente un spectre plus large et environ quatre fois plus intense que celui de l'échantillon de référence. Ceci traduit la présence d'hydrogène de la surface de l'échantillon jusqu'au substrat.

Un profil quantitatif est obtenu après une simulation combinant les spectres de RBS et d'ERDA. Cette simulation montre un gonflement de la multicouche : en effet, il est nécessaire d'introduire dans le calcul une épaisseur totale de l'empilement de 1400Å, supérieure à l'épaisseur totale théorique de 1000Å afin de superposer spectre calculé et spectre expérimental.

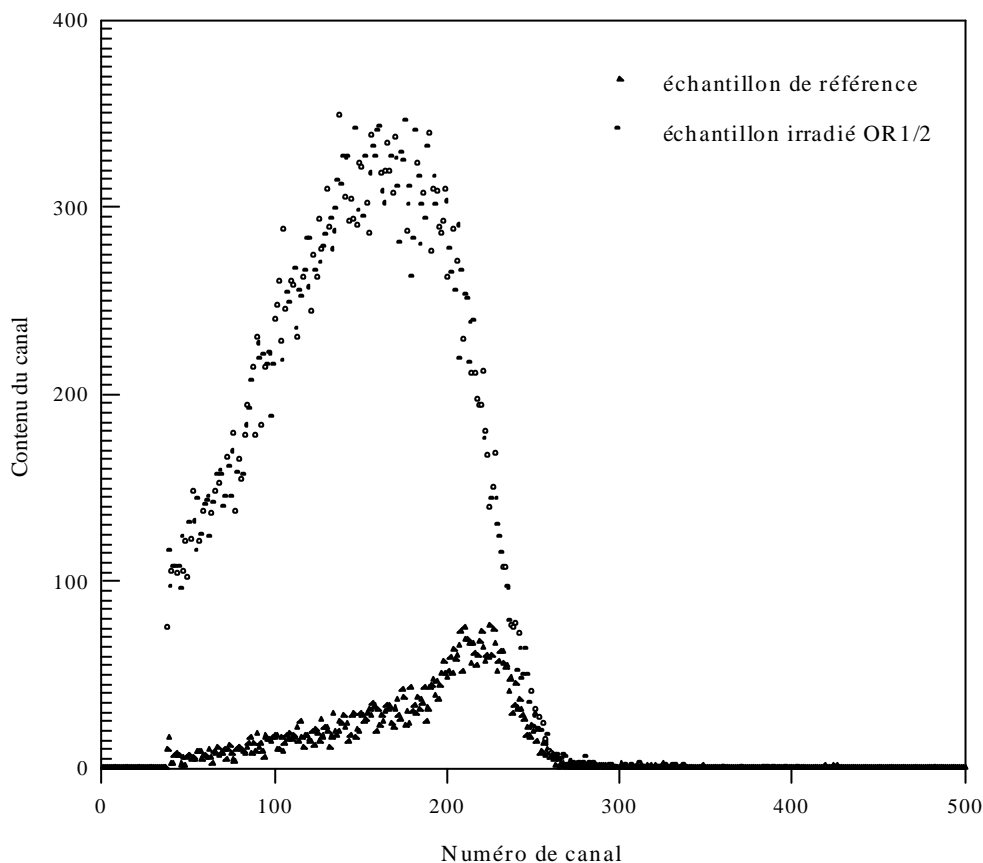


Figure (II-1) : Comparaison des spectres ERDA des échantillons SAM210.1 et SAM209.2

#### II.2.2. ECHANTILLON SAM209.1

Nous n'avons observé aucune forte augmentation du taux de comptage sur le spectre de l'échantillon irradié par rapport à l'échantillon de référence. Il semblerait cependant qu'il soit légèrement plus intense en profondeur qu'en surface mais la différence d'intensité n'est pas significative. Par ailleurs, la simulation ne montre aucun gonflement de la multicouche.

Cette absence d'hydrogène dans l'échantillon irradié est en accord avec les résultats obtenus antérieurement selon différentes méthodes de caractérisation<sup>2</sup>.

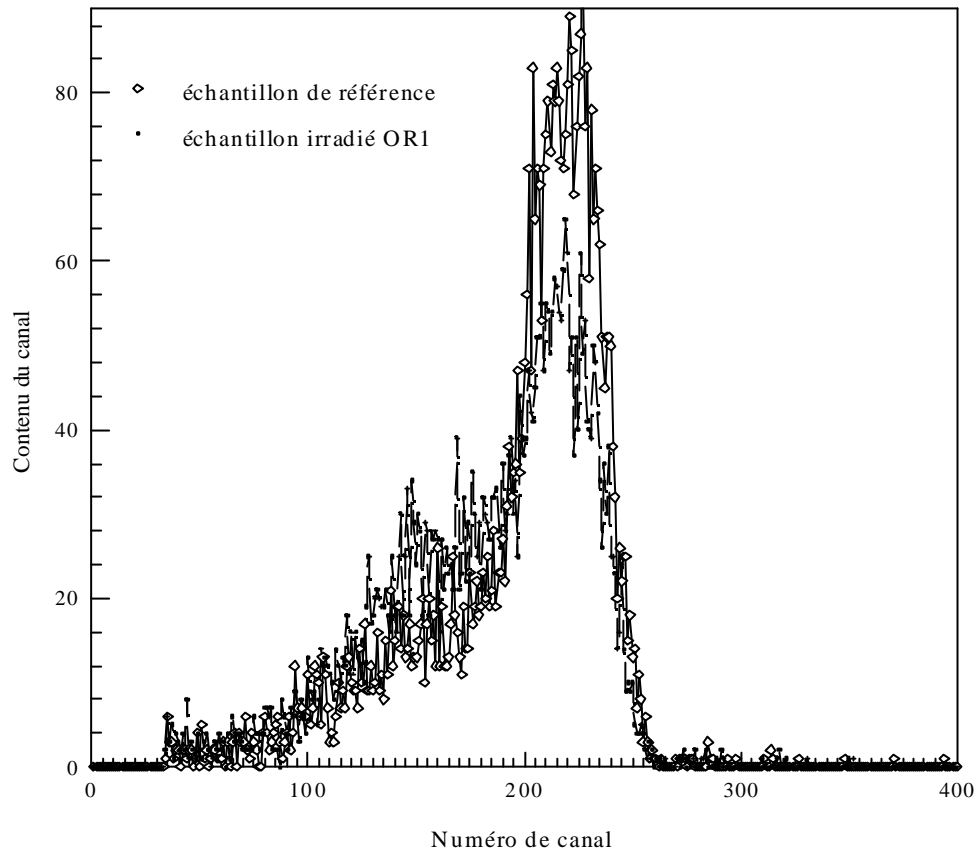


Figure (II-2) : Comparaison des spectres ERDA des échantillons SAM210.1 et SAM209.1

### II.2.3. RESULTATS QUANTITATIFS

Les spectres obtenus ci-dessus ont été ajustés grâce à un code de calcul nommé GABY. Ce programme calcule, à chaque itération, la densité du milieu en fonction du profil de concentration d'hydrogène obtenu. Nous avons ainsi pu déterminer quantitativement la teneur moyenne en hydrogène dans le dépôt, en supposant qu'il se trouve exclusivement dans les couches de titane.

Pour l'échantillon de référence SAM210.1, le calcul nous donne un pourcentage atomique de 6%. Dans l'échantillon irradié SAM209.2, cette proportion atteint environ 56%. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle la phase  $Ti_yH_{1-y}$  formée lors de l'irradiation OR1/2 serait celle d'un composé  $TiH_{1,4}$ .

### II.3. CONCLUSION

Cette présence d'hydrogène dans l'échantillon a été attribuée à la radiolyse de l'humidité de l'air contenu dans les navettes d'irradiation. Toutefois, l'absence d'hydrogène dans les expériences OR1 suggère qu'il peut s'agir d'un problème de défaut d'étanchéité des navettes. C'est pourquoi les nouvelles expériences reprennent les mêmes conditions de flux et de temps d'irradiation, mais seront réalisées cette fois en double enceinte étanche sous atmosphère neutre d'hélium, afin de vérifier si l'air est à l'origine des effets d'irradiation observés.

### III. NOUVEAUX ECHANTILLONS

#### III.1. CHOIX DU SUBSTRAT

##### III.1.1. DIFFERENTS TYPES DE VERRE, TRAITEMENTS

Afin de déterminer le substrat de verre supportant nos échantillons, nous avons étudié trois types de verre dépourvus de dépôt : le verre flotté, le verre Borkron, un verre boré dit A8866. Leurs compositions respectives figurent dans le tableau suivant :

Composés chimiques	Verre flotté	Borkron	A8866
SiO <sub>2</sub>	70.62	62.00	67.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	--	0.90
ZnO <sub>2</sub>	--	11.00	--
Na <sub>2</sub> O	13.60	7	0.50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	12 à 13	19.00
CaO	9.80	--	--
MgO	3.85	--	--
K <sub>2</sub> O	0.50	--	8.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	--	--
SO <sub>3</sub>	0.28	--	--
TiO <sub>2</sub>	0.015	--	--
LiO <sub>2</sub>	--	--	0.90
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	0.20

*Tableau (III-1) : Composition chimique des verres en % atomique.*

##### III.1.1.1. Le verre flotté

Le verre flotté est connu pour sa bonne qualité de surface naturelle, sans aucun traitement préalable. Il est généralement utilisé comme substrat dans les parties de guide dites en pile, c'est-à-dire très proches du coeur du réacteur. Ces portions de guides sont soumises à des flux neutroniques importants; l'absence de bore dans le verre flotté limite considérablement la formation de bulles d'hélium dans le substrat : l'altération du verre avec le temps reste modérée. En revanche, ses propriétés mécaniques, moins bonnes que celles du borkron, rendent le polissage, la découpe et l'assemblage précis des grandes pièces délicates. C'est pourquoi on lui préfère souvent le borkron pour la réalisation des parties de guides éloignées du coeur du réacteur, où l'irradiation est plus faible.

##### III.1.1.2. Le verre Borkron

Les portions de guides situées à l'extérieur de l'enceinte entourant le coeur sont déposées sur un substrat de verre borkron. Son module d'Young élevé lui confère une très bonne résistance à la déformation, et sa teneur en bore lui permet de constituer une bonne protection biologique pour les expérimentateurs en absorbant les neutrons qui s'échapperaient du guide (nous rappelons en effet que ces parties de guides traversent le hall expérimental autour du réacteur. Toutefois, du fait même de la présence de bore, le verre borkron s'activerait et se détériorerait de manière trop importante s'il était employé dans les portions de guides en pile.

### III.1.1.3. Le verre A8866

Le Borkron pourrait éventuellement être remplacé par le verre A8866. En effet, ce dernier possède les mêmes propriétés mécaniques et neutroniques que le borkron mais ne contient pas de zinc. L'absence de Zn dans ce verre en limite considérablement l'activation sous irradiation.

### III.1.1.4. Traitements et caractérisation

Ces verres, bruts de dépôt, ont été irradiés avec un flux thermique de  $5.10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  dans le réacteur Orphée sous deux fluences différentes :

- fluence de  $4.10^{18} \text{ n. cm}^{-2}$  dite OR1/30
- fluence de  $5,5.10^{19} \text{ n. cm}^{-2}$  dite OR1/2

La surface des échantillons a été caractérisée avant irradiation par Microscopie à Force Atomique (AFM) et par réflectivité de rayons X. Nous les avons également caractérisés par la réflectivité de neutrons avant et après traitement. Les résultats obtenus sont présentés par la suite.

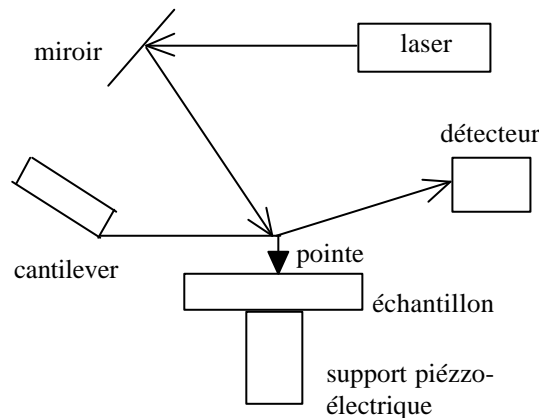
Les références de ces échantillons de  $(5 \times 1 \times 0,3) \text{ cm}^3$  sont données par le tableau suivant :

Type de verre	Non irradié	OR1/30	OR1/2
A8866	A3	A2	A1
Borkron	B3	B2	B1
Verre flotté	F3	F2	F1

Tableau (III-2) : Références des substrats irradiés

### III.1.2. CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE

Nous avons réalisé des photographies de Microscopie à Force Atomique (AFM) des échantillons afin d'avoir une représentation de leur état de surface (images II-1, II-2 et II-3). Le schéma suivant représente le dispositif expérimental de cette technique :



Une diode laser produit un faisceau qui, par réflexion sur un miroir, va se réfléchir sur le cantilever supportant la pointe, celle-ci ne pouvant se déplacer que dans le plan vertical. L'échantillon, monté sur un support piézo-électrique, est ensuite déplacé dans le plan horizontal, entraînant ainsi le balayage de la surface de l'échantillon par la pointe. Selon la hauteur de surface de l'échantillon, une variation de l'intensité du signal laser renvoyé par la pointe sur le détecteur (photodiode) sera observée. C'est cette variation des signaux qui donne l'image. Pour chaque point de la surface de l'échantillon, on enregistre une intensité. La représentation sur une échelle de gris (ou de couleur) de ces intensités en fonction des positions de la pointe permet d'obtenir une image de la surface étudiée.



Nos expériences ont également été effectuées à l'Institut d'Optique d'Orsay. Seuls les verres non irradiés ont été mesurés. Nous avons constaté une rugosité de surface  $4,60\sigma$  de l'ordre de  $115\text{\AA}$  pour le verre A8866 et le verre flotté. Le borkron présente une rugosité plus importante (environ  $232\text{\AA}$ ).

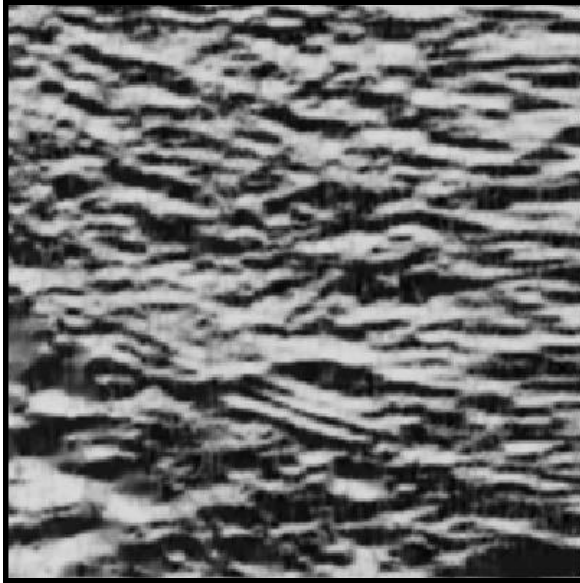


Image (III-1) : Verre A8866 non irradié ( $2\mu \times 2\mu$ )

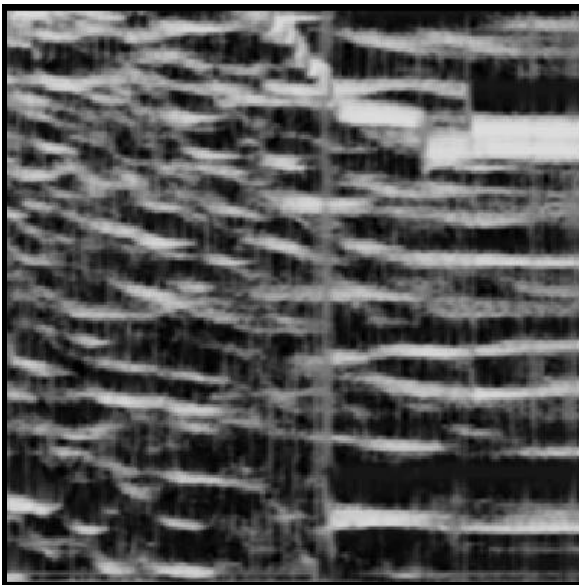
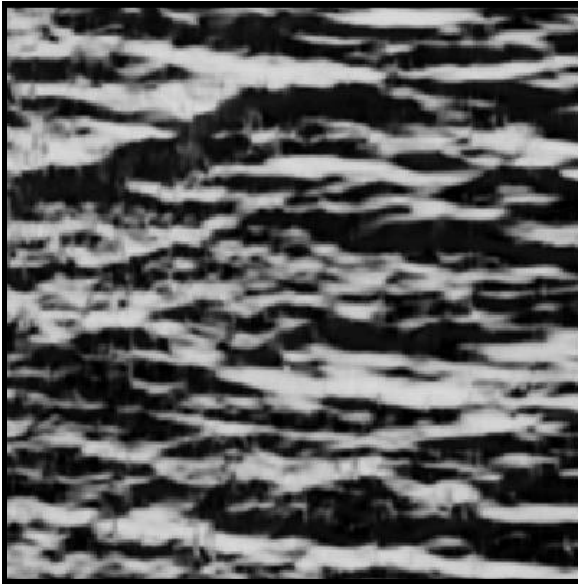


Image (III-2) : Verre flotté non irradié ( $2\mu \times 2\mu$ )



*Image (III-3) : Borkron non irradié ( $2\mu \times 2\mu$ )*

### III.1.3. CARACTERISATION PAR REFLECTIVITE DE NEUTRONS

Les mesures de réflectivité de neutrons ont été effectuées à des angles de  $0,9^\circ$  et  $1,8^\circ$  sur le réflectomètre EROS décrit au chapitre précédent. Nous précisons ici que les rugosités données par la suite correspondent à une valeur égale à  $4,6\sigma$ , où  $\sigma$  est le paramètre caractérisant les épaisseurs des interfaces défini dans le chapitre II (TECHNIQUES EXPERIMENTALES, équation I-37 et figure I-8).

#### III.1.3.1. Echantillon A8866

La courbe expérimentale est ajustée grâce à un modèle théorique décrivant une surcouche perturbée, d'une épaisseur  $z_{\text{surcouche}}$ , à la surface  $z_0$  du verre. Cette surcouche peut être due au polissage mécanique qui a généralement lieu en présence d'eau, et qui est susceptible de provoquer une hydrolyse du verre<sup>3</sup>. Du fait des fortes rugosités mesurées, cette surcouche n'est pas visible en tant que telle sur le profil d'indice. Elle correspond à une variation lente de la composition du verre au voisinage de la surface. La densité de longueur de diffusion de l'échantillon suit un profil  $Nb(z)$  en fonction de l'épaisseur de pénétration dans le substrat jusqu'à atteindre un plateau à la valeur  $Nb_{\text{substrat}}$  caractérisant le verre. Ce profil fait également intervenir les rugosités à chacune des interfaces existantes.

Caractéristiques	A3	A2	A1
$Nb_{\text{substrat}}$	$3,72 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,59 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,53 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
$Rug_{\text{substrat/surcouche}}$	65	73	70
$z_{\text{surcouche}}$	$65 \text{ \AA}$	$60 \text{ \AA}$	$51 \text{ \AA}$
$Nb_{\text{surcouche}}$	$3,18 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$2,60 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
$Rug_{\text{surcouche/air}}$	55	22	30

*Tableau (III-3) : Résultats de la caractérisation par réflectivité de neutrons du verre A8866.*

Les courbes de réflectivité de neutrons des échantillons A3 et A2 sont comparées sur la figure (III-4) :

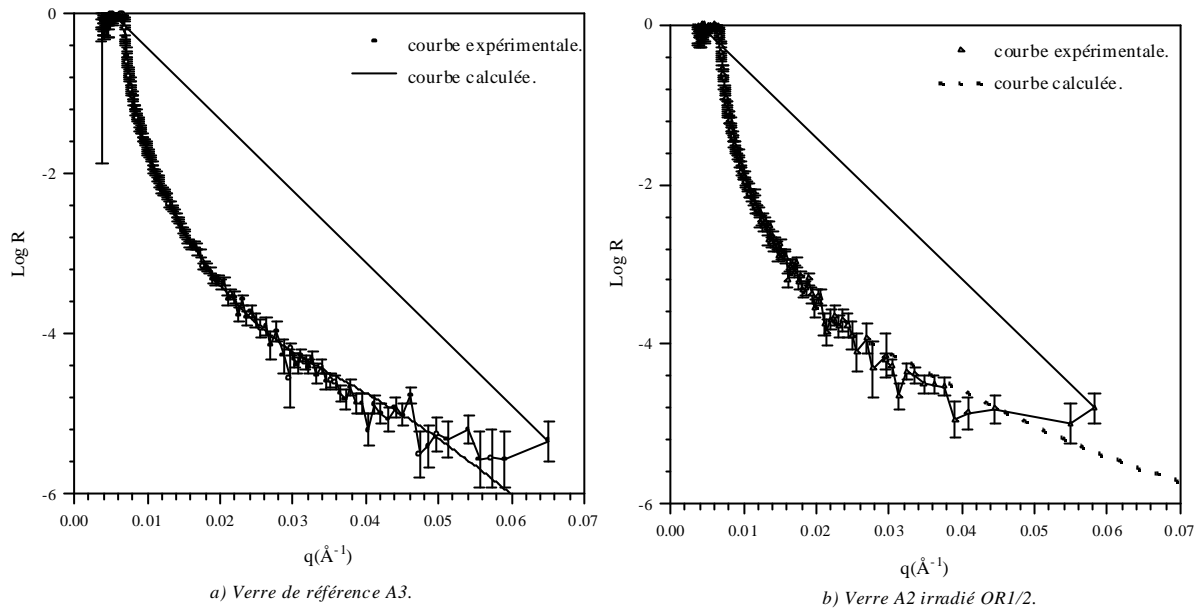


Figure (III-4) : Courbes de réflectivité de neutrons des échantillons a) A3 et b) A2. Mesures faites à 0,9° et 1,8°

### III.1.3.2. Echantillon verre flotté

Le profil utilisé ici est identique au profil décrivant le verre A8866. Malgré une forte variation de la rugosité à l'interface surcouche/air, les courbes de réflectivité obtenues après irradiation présentent peu de différence avec les courbes des échantillons non irradiés.

Caractéristiques	F3	F2	F1
$Nb_{\text{substrat}}$	$3,60.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,66.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,51.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
$Rug_{\text{substrat/surcouche}}$	633	350	145
$z_{\text{surcouche}}$	328 Å	200 Å	106 Å
$Nb_{\text{surcouche}}$	$3,17.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$2,75.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,10.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
$Rug_{\text{surcouche/air}}$	23	40	67

Tableau (III-4) : Résultats de la caractérisation du verre flotté par réflectivité de neutrons

### III.1.3.3. Echantillon Borkron

Pour ce verre, le modèle précédent donne un ajustement peu satisfaisant. Afin d'obtenir un meilleur ajustement, nous avons utilisé un autre modèle décrivant la variation de la densité de longueur de diffusion en fonction de l'épaisseur de pénétration par un profil exponentiel dont l'équation est :

$$Nb(z) = Nb_{\text{substrat}} + (Nb_0 - Nb_{\text{substrat}}) e^{-\frac{z}{z_{\text{surcouche}}}} \quad (\text{III-1})$$

avec  $Nb_0$  la densité de longueur de diffusion à la surface  $z=0$  du substrat. Un tel modèle permet d'obtenir une variation non symétrique du profil de concentration au voisinage de la surface (voir les figures II-5, II-6 et II-7). Ce profil varie dans ce cas de  $Nb_0$  à  $Nb_{\text{substrat}}$ , alors que dans le modèle précédent, il varie entre 0 et  $Nb_{\text{substrat}}$ . Dans un tel modèle, la rugosité de surface est représentée par l'épaisseur de la surcouche.

Caractéristiques	B3	B2	B1
$Nb_{\text{substrat}}$	$3,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,64.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,69.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
$z_{\text{surcouche}}$	187	142	176
$Nb_0$	$-7,62.10^{-7} \text{ \AA}^{-2}$	$-9,75.10^{-7} \text{ \AA}^{-2}$	$-5,11.10^{-7} \text{ \AA}^{-2}$

Tableau (III-5) : Résultats de la caractérisation du verre Borkron par réflectivité de neutrons

Comparaison des profils en exponentielle et en fonction erf :

Par rapport au profil en fonction erf, le profil en exponentielle présente, en plus de sa caractéristique de dissymétrie, la particularité d'avoir une variation brutale au voisinage de l'interface, tout en permettant l'existence d'un profil de concentration loin de l'interface comme nous le voyons sur le tableau suivant.  $\Delta z$  est la distance entre deux points du profil (deux points symétriques pour la fonction erreur, points 0 et  $z=\Delta z$  pour l'exponentielle), et  $\Delta Nb$  est le pourcentage de variation totale de Nb entre ces points.

$\Delta z$	Profil en exponentielle (surcouche de 100Å)	Profil en fonction erreur ( $\sigma=100\text{\AA}$ )
100Å	$\Delta Nb=63\%$	$\Delta Nb=50\%$
200Å	$\Delta Nb=86\%$	$\Delta Nb=84\%$
460Å	$\Delta Nb=99\%$	$\Delta Nb=99,9\%$

Tableau (III-6) : Comparaison d'un profil décrit par une surcouche de 100Å, et d'un profil décrit par une fonction d'erreur possédant un  $S$  de 100Å

La variation de Nb ( $\Delta Nb$ ) de 99% dans les deux cas confirme que notre programme d'ajustement numérique fonctionne avec  $4,60\sigma$ .

#### **III.1.3.4. Comparaison des profils, conclusion**

Comme en AFM, sur les verres non irradiés, nous observons que le Borkron possède la rugosité la plus forte. Nous constatons également que les mesures d'AFM donnent systématiquement des rugosités plus importantes que les mesures de réflectivité de neutrons. Ceci est dû au fait que les deux techniques de mesure ne sont pas sensibles à la même gamme de fréquences spatiales des rugosités.

En effet, en AFM, nous ne pouvons pas mesurer des rugosités correspondants à des variations de hauteur de l'interface sur des distances inférieures à la taille latérale de la pointe de mesure (environ 50Å). La borne supérieure est elle, donnée par la taille de la zone sondée qui, dans notre cas, est de 20000Å.

Dans le cas des neutrons, nous pouvons également définir une borne inférieure et une borne supérieure. La borne inférieure est donnée par la distance en-dessous de laquelle les neutrons voient la matière comme étant continue. Elle est donnée par  $2\pi/q_{\max}$ , où  $q_{\max}$  est le vecteur de diffusion maximum mesuré dans le plan de la couche. Dans notre cas,  $q_{\max}$  vaut  $2.10^{-3}\text{\AA}^{-1}$  : la taille sondée correspondante est donc d'environ 300Å. La borne supérieure est donnée par la résolution instrumentale au moment de la mesure. En effet, la rugosité donne lieu à de la diffusion non spéculaire (intensité réfléchie à un angle différent de l'angle d'incidence). Cette intensité est d'autant plus proche du pic de réflexion spéculaire que la période spatiale de la rugosité correspondante est grande. A partir d'une certaine longueur, l'intensité non spéculaire correspondante pénètre dans l'ouverture du détecteur : elle est alors comptée comme étant de l'intensité spéculaire. Les neutrons sont plus sensibles aux rugosités de longueur de corrélation supérieures car l'intensité diffractée par ces rugosités n'est plus séparée de l'intensité réfléchie. Pour nos conditions expérimentales ( $\Delta\theta=0.15^\circ$ ,  $\theta=1^\circ$ ,  $\lambda=5\text{\AA}$ ), ceci correspond à une distance de l'ordre de 60000Å.

Nous voyons donc que les mesures de rugosité par AFM et par réflectivité de neutrons ne sondent pas la même gamme de rugosité (de 500Å à 20000Å pour l'AFM, et de 3000Å à 60000Å pour les neutrons). Dans ces conditions, il est normal d'obtenir une rugosité différente pour les mesures par AFM.

**Remarque :** Les mesures par AFM ne constituant qu'une partie peu importante de la thèse, nous n'avons pas cherché à réaliser des mesures par AFM et neutrons dans les mêmes conditions de résolution afin de vérifier si les rugosités obtenues auraient alors été identiques.

Nous présentons ci-dessous les profils de densité de longueur de diffusion des trois types de verre. Nous remarquons deux zones significatives sur ces profils :

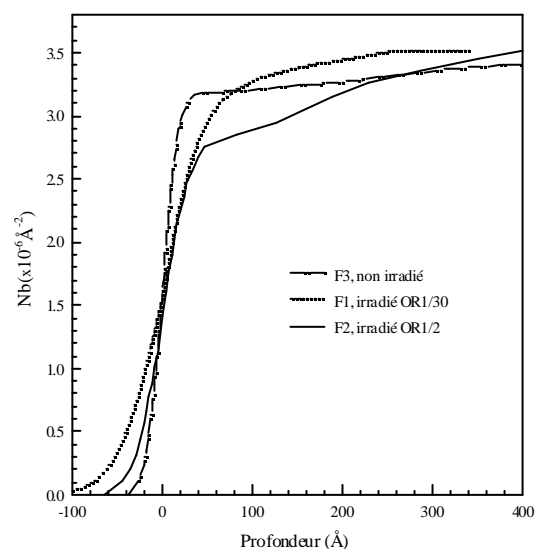
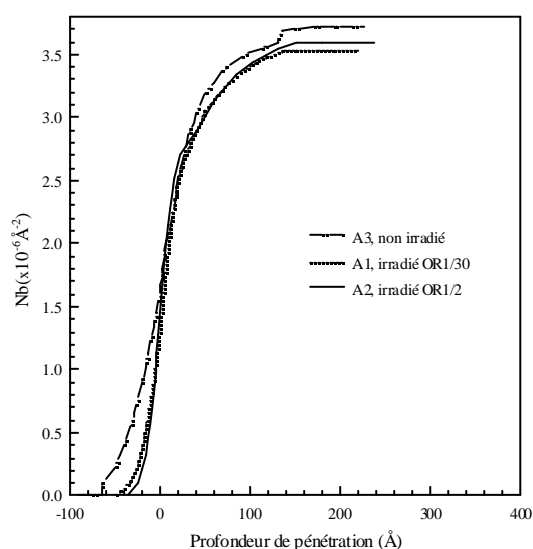
- une zone à la surface du verre, comprise entre  $-80\text{\AA}$  et  $80\text{\AA}$  pour les verres A8866 et flotté, et entre  $0\text{\AA}$  et  $300\text{\AA}$  pour le verre borkron\*
- une zone à l'intérieur du verre avec une profondeur avoisinant  $200\text{\AA}$  pour les verres A8866 et flotté, et supérieure à  $700\text{\AA}$  pour le verre borkron

Nous remarquons immédiatement que les profils du verre Borkron restent similaires avant et après irradiation (figure III-7). L'irradiation entraîne donc peu d'effets dans ce type de verre.

En revanche, le profil du verre flotté (figure III-6) présente une pente à la surface du verre qui diminue avec l'irradiation tout en restant symétrique par rapport à la surface (profondeur de  $0\text{\AA}$ ). Nous en déduisons que le verre flotté présente une surface ondulée autour d'une valeur moyenne nulle. L'irradiation élargit cette zone rugueuse, surtout pour la fluence faible. Ceci traduit vraisemblablement le fluage de ce verre sous irradiation. En profondeur, les profils avant et après irradiation sont très différents. La variation de la pente en profondeur reflète une modification de la composition chimique à l'intérieur d'un verre. Ce profil de concentration serait dû soit à la migration d'espèces vers la surface, soit à l'hydratation de la surface du verre.

Sur le profil du verre A8866, la pente en surface augmente avec l'irradiation, contrairement à l'échantillon précédent. Ceci traduit un amincissement de la zone rugueuse, et donc une amélioration de l'état de surface du verre. On observe cependant peu de variation en profondeur. Ce verre est donc plus stable sous irradiation que le verre flotté.

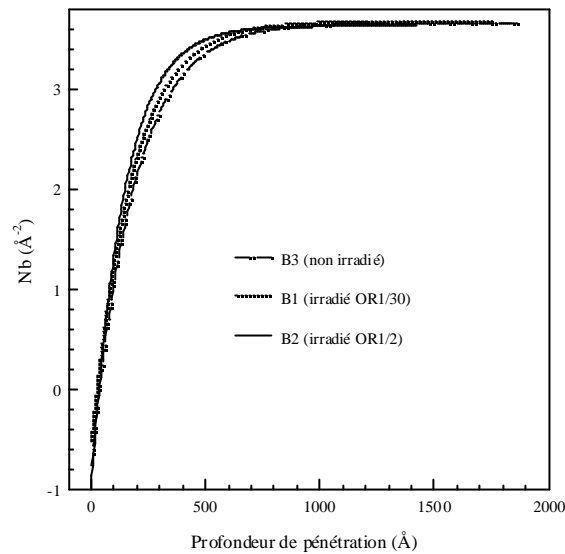
La comparaison de ces profils montre que le verre borkron reste le plus stable sous irradiation alors que le verre flotté présente, après traitement, une augmentation de la rugosité de surface accompagnée par l'hydratation de la surface.



\* Nous rappelons que le  $z=0$  est arbitrairement choisi selon le modèle d'ajustement utilisé : dans le modèle à une surcouche utilisé pour les verres A8866 et flotté, le zéro correspond au point d'inflexion du profil lorsque la rugosité est importante; dans le modèle en exponentiel, le zéro correspond à la queue de l'exponentiel.

*Figure (III-5) : Comparaison des profils de densité de longueur de diffusion du verre A8866*

*Figure (III-6) : Comparaison des profils de densité de longueur de diffusion du verre flotté*



*Figure (III-7) : Comparaison des profils de densité de longueur de diffusion des trois types de verres*

Nous avons caractérisé les échantillons de référence par réflectivité de rayons X à l'Institut d'Optique de la Faculté d'Orsay.

Comme en réflectivité de neutrons, les courbes expérimentales de réflectivité X obtenues ont été ajustées avec un modèle comportant une couche de pollution de surface. Ces résultats confirment ce que nous avons observé aux neutrons.

#### III.1.4. CONCLUSION

Il a été observé peu de changement de l'état de surface des échantillons de verre suite à l'irradiation. Celle-ci ne devrait donc pas affecter de manière importante l'adhérence du dépôt multicouches sur le verre. Tous les verres présentent le même état de surface après irradiation mais leur comportement diffère en ce qui concerne les problèmes d'activation.

Le borkron pose cependant un sérieux problème d'activation. En effet, la présence de zinc dans ce verre nécessite une période de désactivation trop longue avant de pouvoir manipuler l'échantillon en toute sécurité. Nous avons alors choisi d'utiliser un substrat de type A8866 pour l'élaboration de nouveaux échantillons car ce verre demande un temps de désactivation moins important que le borkron. Toutefois, le comportement sous irradiation du A8866 est très similaire à celui du borkron. En effet, comme dans le borkron, la présence de bore conduit également la formation de bulles d'hélium. Les conclusions que nous pourrions tirer de l'étude des dépôts irradiés sur A8866 pourront donc s'appliquer aux dépôts sur les dépôts sur borkron.

### III.2. ELABORATION DES DEPOTS

Les échantillons ont été élaborés à l'usine de production de la CILAS à Orléans. Les couches ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron dans les mêmes conditions de dépôt que les guides de neutrons.

Nous avons ainsi obtenu des échantillons multicouches de dix bicouches  $\text{NiC}_x/\text{Ti}$  de  $100\text{\AA}$  chacune, et bicouches de  $(2 \times 100\text{\AA})$ ,  $(2 \times 200\text{\AA})$  et  $(2 \times 500\text{\AA})$  déposés sur verre. Nous avons également fait élaborer des dépôts multicouches similaires aux précédents mais déposés sur des substrats de Si.

La taille des échantillons a ensuite été réduite à 1cm<sup>2</sup> par découpage à la scie diamantée, avec des épaisseurs de 1mm pour le substrat de verre et de 300µm pour les wafers de Si. Le volume des substrats de verre a été réduit au minimum de manière à en limiter l'activation après irradiation. Les faibles dimensions que nous avons choisies nous permettent encore d'avoir une bonne tenue mécanique des verres et le sciage reste encore relativement aisé. Les différents morceaux du même échantillon ainsi obtenus par découpage ont ensuite été répartis entre les différents traitements.

### **III.3. TRAITEMENTS**

#### **III.3.1. CONDITIONS D'IRRADIATION**

Les échantillons sont irradiés jusqu'aux fluences OR1/4 (sept jours d'exposition aux neutrons), OR1/2 (quinze jours) et OR1 (un mois) définies précédemment. Ils sont conditionnés dans une navette étanche spéciale, elle-même placée dans les tubes d'irradiation de type REA en aluminium. La navette étanche comporte :

- une paroi externe en cuivre
- un bouchon en laiton composé de 91,5% de Cu et 8,5% de Sn
- une partie interne de même composition que le bouchon, et permettant de séparer les échantillons les uns des autres
- un joint en plomb pour assurer l'étanchéité du tube

Une fois les échantillons placés, quelques milligrammes de mousse de titane ont été rajoutés pour absorber d'éventuels atomes d'hydrogène. La fermeture de ce tube étanche a eu lieu en boîte à gants sous atmosphère d'hélium et en légère surpression d'hélium. L'étanchéité du tube REA a également été vérifiée après la fermeture de la navette.

Pour des raisons de temps, les trois irradiations ont été effectuées en parallèle. Ce n'est donc pas le même échantillon qui subira les irradiations OR1/4, OR1/2 et OR1, mais seulement différents morceaux du même échantillon.

#### **III.3.2. CONDITIONS DE RECUITS**

Afin de dissocier les effets de température et d'irradiation proprement dite, nous avons recuit nos échantillons de référence à une température de 150°C estimée comme étant celle de l'échauffement subi par les échantillons lors de leur irradiation. Les durées de recuits sont de 7, 14 et 28 jours, équivalents respectivement aux taux d'irradiation OR1/4, OR1/2 et OR1. Comme pour les irradiations, les échantillons sont placés en légère surpression d'hélium dans une navette de recuit. En revanche, c'est le même morceau d'échantillon qui a subi les recuits successifs, sa caractérisation étant effectuée entre chaque recuit.

### **III.4. RECAPITULATIF DES CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS**

Divers morceaux d'échantillons ayant été utilisés pour nos expériences, nous récapitulons dans les tableaux suivants les caractéristiques et les traitements subis par chaque échantillon :

Référence	Nb de bicouches	$d_{\text{NiCx}}$ (en Å)	$d_{\text{Ti}}$ (en Å)	Substrat	Traitement
300.1 et 300.2	10 bicouches	50	50	A8866	aucun
301.1	"	"	"	"	OR1
302.1	"	"	"	"	OR1/2
303.1	"	"	"	"	OR1/4
300.3	"	"	"	"	recuit 150°
740.1	10 bicouches	50	50	Si (wafer 1)	aucun
B1, C1, D1	"	"	"	"	OR1
E1, F1	"	"	"	"	OR1/2
G1, I1	"	"	"	"	OR1/4
740.2	10 bicouches	50	50	Si (wafer 2)	aucun
C2	"	"	"	"	OR1
A2, F2	"	"	"	"	OR1/2
H2	"	"	"	"	OR1/4
D2	"	"	"	"	recuit 150°

*Tableau (III-7) : Echantillons multicouches déposés sur verre et Si*

Référence	Nb de bicouches	$d_{\text{NiCx}}$ (en Å)	$d_{\text{Ti}}$ (en Å)	Substrat	Traitement
270.1	1 bicouche	100	100	A8866	aucun
271.1	"	"	"	"	OR1
272.1	"	"	"	"	OR1/2
273.1	"	"	"	"	OR1/4
270.2	"	"	"	"	recuit 150°
280.1	1 bicouche	200	200	A8866	aucun
281.1	"	"	"	"	OR1
282.1	"	"	"	"	OR1/2
283.1	"	"	"	"	OR1/4
280.2	"	"	"	"	recuit 150°
290.1	1 bicouche	500	500	A8866	aucun
291.1	"	"	"	"	OR1
292.1	"	"	"	"	OR1/2
293.1	"	"	"	"	OR1/4
290.2	"	"	"	"	recuit 150°

*Tableau (III-8) : Récapitulatif des échantillons de une bicouche déposés sur verre*



BIBLIOGRAPHIE

<sup>1</sup> B. Ballot, thèse de l'Université de Paris XI, 1995.

<sup>2</sup> B. Ballot, K. N'Guy, A. Menelle, J. Mimault, T. Girardau, J.L. Rouvière, F. Samuel, K. Al Usta, *Journal de Physique IV*, **C2**, 6, Mars 1996, pg 171-176.

<sup>3</sup> M. Maaza, B. Farnoux, F. Samuel, C. Sella, P. Trocellier, Optics Communications, North Holland, Elsevier Science Publishers, **100**, 1993, p. 220-230.

## ***CHAPITRE IV.***

### ***RESULTATS EXPERIMENTAUX***

<b>I. PROPRIETES OPTIQUES ET STRUCTURALES.....</b>	<b>93</b>
I.1. Réflectivité de neutrons.....	93
I.1.1. Dépôts multicouches .....	93
I.1.2. Dépôts une bicouche .....	95
I.1.3. Récapitulatif.....	95
I.2. Diffraction de rayons X.....	97
I.2.1. Dépôts multicouches .....	97
I.2.2. Dépôt une bicouche .....	98
I.2.3. Récapitulatif.....	100
I.3. Spectroscopie d'absorption de rayons X.....	101
I.3.1. Seuil du nickel.....	101
I.3.2. Seuil du titane.....	102
I.3.3. Transformées de Fourier .....	103
<b>II. PROPRIETES MECANIQUES.....</b>	<b>104</b>
II.1. Détermination des contraintes par diffraction de rayons X.....	104
II.1.1. Dépôts multicouches .....	104
II.1.2. Dépôts une bicouche.....	106
II.2. Mesure du rayon de courbure .....	107
<b>III. ANALYSE CHIMIQUE DES PROFILS .....</b>	<b>107</b>
III.1. Rétrodiffusion de Rutherford .....	107
III.2. Spectrométrie de recul élastique .....	108
III.2.1. Dépôts multicouches.....	108
III.2.2. Dépôts une bicouche .....	110
<b>IV. TABLEAU RECAPITULATIF DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS.....</b>	<b>112</b>
IV.1. Dépôts multicouches LOE.....	112
IV.2. Dépôts multicouches CILAS .....	112
IV.3. Dépôts une bicouche CILAS .....	113

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### I. PROPRIETES OPTIQUES ET STRUCTURALES

#### *I.1. REFLECTIVITE DE NEUTRONS*

##### I.1.1. DEPOTS MULTICOUCHES

###### *I.1.1.1. Substrat de verre*

Nous représentons en figure (I-1) les courbes de réflectivité de neutrons des échantillons multicouches déposées sur verre. Certains échantillons irradiés présentaient un aspect légèrement ondulé qui a rendu les alignements difficiles.

Nous constatons, pour les échantillons irradiés (figure I-1a), une atténuation des premiers pics de Bragg lorsque la fluence d'irradiation augmente. Ceci traduit une baisse de la réflectivité du système sous irradiation. Nous voyons par ailleurs que les franges de Kiessig, caractéristiques du nombre de bicouches, sont également amorties avec l'irradiation et leur nombre diminue. Lors de l'ajustement des courbes, ceci se traduit par le fait que nous avons dû considérer un empilement de dix neuf couches au lieu de vingt pour les échantillons 303.1 et 302.1, irradiés OR1/4 et OR1/2 respectivement. Nous avons alors considéré que la dernière couche déposée sur le substrat s'était complètement mélangée au verre. L'échantillon irradié au taux maximal OR1 a été ajusté à l'aide d'un empilement de dix sept couches : une couche de mélange de l'épaisseur d'une bicouche, et huit bicouches NiC/Ti.

Ces changements sont accompagnés de variations des épaisseurs des couches et du Nb du titane. La période de l'empilement varie peu mais la proportion de nickel dans chaque bicouche varie. Le Nb du titane passe d'une valeur initiale de  $-3.10^{-6} \text{\AA}^{-2}$  dans l'échantillon de référence à  $-1.10^{-6} \text{\AA}^{-2}$  dans les échantillons irradiés. Nous notons également une augmentation des rugosités et une baisse du Nb du nickel.

La figure (I-1b) compare les spectres de réflectivité de neutrons des mêmes échantillons avant et après recuits. Nous ne notons aucune différence notable entre les échantillons recuits et l'échantillon de référence, ce qui confirme que les changements observés sur les échantillons irradiés sont uniquement dus à l'irradiation aux neutrons et non à l'échauffement subi. L'ajustement des courbes de recuits nous donne approximativement les mêmes valeurs que pour l'échantillon non traité.

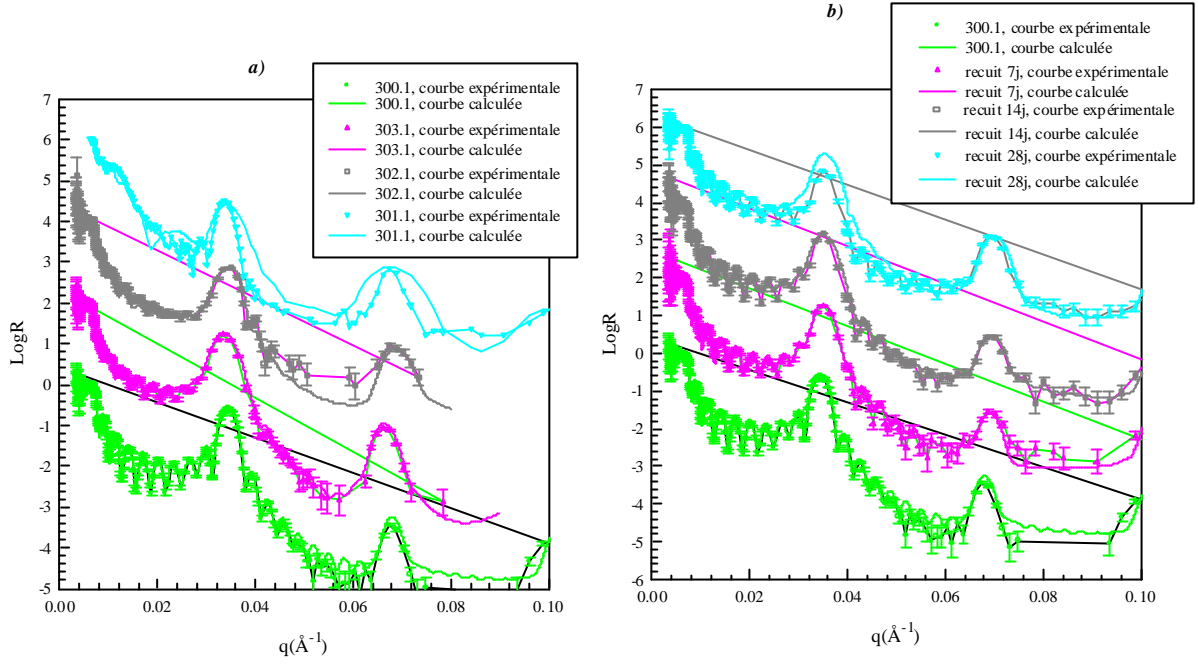


Figure (I-1) : Comparaison des spectres des multicouches sur verre : a) après irradiations et b) après recuits

#### 1.1.1.2. Substrat de silicium

Les multicouches déposées sur un substrat de Si ont également été caractérisées par réflectivité de neutrons après irradiations (figure I-2) et après recuits. Pour les deux traitements subis, les spectres présentent peu de différence par rapport à l'échantillon de référence. Nous observons principalement une légère baisse de la réflectivité et une variations des épaisseurs des couches. Comme dans les échantillons déposés sur verre, nous observons une diminution de l'écart d'indices entre le Ni et le Ti, ainsi qu'une augmentation des rugosités. Celles-ci restent cependant plus faibles que dans les échantillons sur verre.

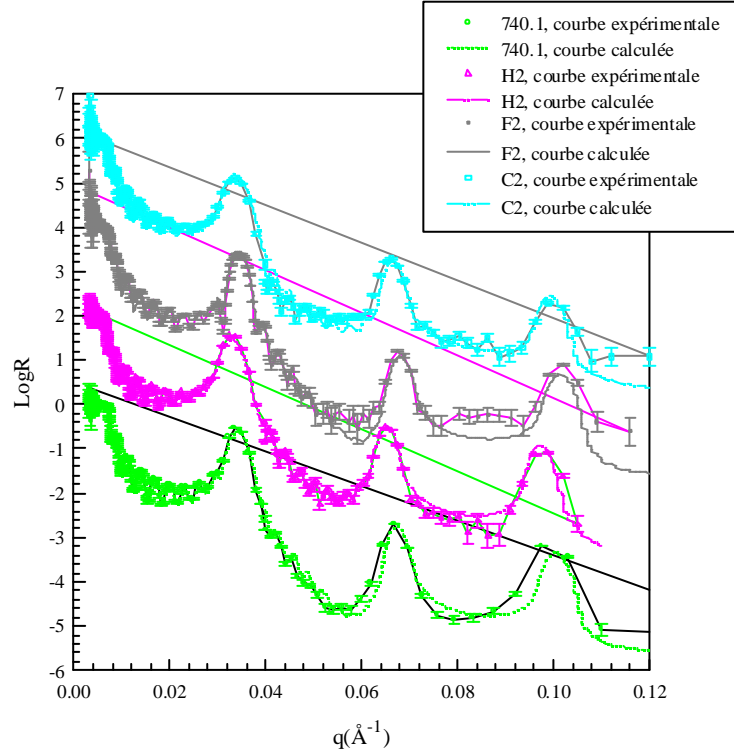


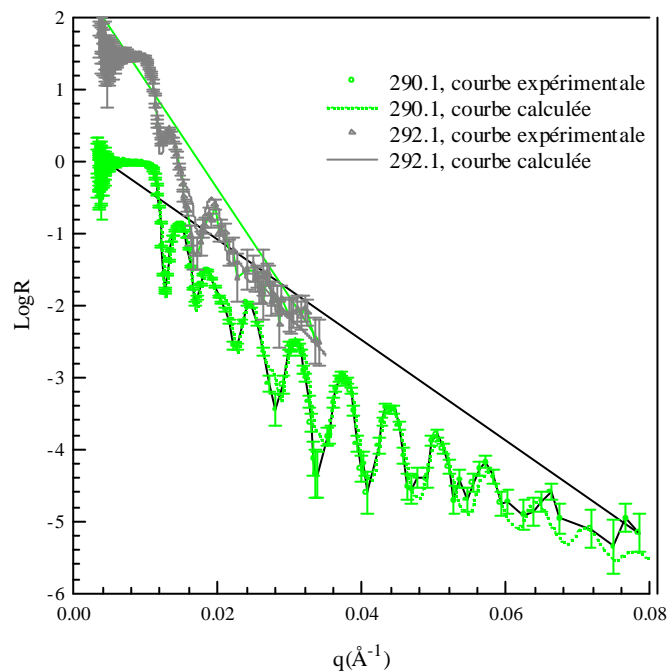
Figure (I-2) : Comparaison des spectres des multicouches sur silicium avant et après irradiation

### I.1.2. DEPOTS UNE BICOUCHE

Les dépôts de une bicouche présentent après irradiation une surface gondolée. Nous avons observé à l'oeil nu deux bandes sombres correspondant à deux bosses à la surface des échantillons. Nous attribuons cette modification de la surface à une déformation plastique du verre lors de l'irradiation. Cette déformation n'est pas observée sur tous les échantillons, et elle peut provenir d'inhomogénéité de températures pendant l'irradiation. Elle se traduit en réflectivité de neutrons par un pic très large et peu intense. Les spectres que nous avons obtenus sont généralement difficilement ajustables et présentent des franges de Kiessig très rapidement amorties.

Nous montrons sur la figure (I-3) les spectres du dépôt de  $2 \times 500 \text{Å}$  avant et après irradiation au taux OR1/2. L'ajustement de ce spectre montre une diminution du Nb du nickel (il passe de  $9,25 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$  à  $7,80 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ ) et une diminution de l'épaisseur de titane (initialement de  $460 \text{Å}$ , la couche de titane passe à  $400 \text{Å}$ ). En revanche, les recuits entraînent peu de changements dans ce même échantillon bien que la surface des échantillons recuits soit également gondolée. Comme précédemment, les rugosités augmentent.

La mauvaise qualité des spectres obtenus ne permet pas de donner des informations plus précises.



*Figure (I-3) : Comparaison des spectres de réflectivité de neutrons des échantillons  $2 \times 500 \text{Å}$  non irradié et irradié OR1/2*

### I.1.3. RECAPITULATIF

Nous donnons dans les tableaux (I-1), (I-2 ) et (I-3) les différents paramètres obtenus après ajustement des courbes expérimentales.

# Chapitre IV : Résultats expérimentaux

	Traitement	$Nb_{sub}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})$	$R_{substrat/dép}$ $\delta t$	$Nb_{Ni}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/$ $d_{Ni} (\text{\AA})$	$R_{Ti/Ni}$	$R_{Ni/Ti}$	$Nb_{Ti}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/$ $d_{Ti} (\text{\AA})$	$R_{Ni/air}$
300.1	aucun	4,10	0	9,50 / 51,15	40	40	-3,00 / 41,85	0
303.1	OR1/4	3,57 (1couche de Ti disparue)	26	9,07 / 50,65	100	208	-3,00 / 44,35	52
302.1	OR1/2	3,80 (1couche de Ti disparue)	0	7,80 / 49,60	80	240	-1,00 / 42,60	0
301.1	OR1	3,6(1 bicouche disparue)	120	8,00 / 48	16	168	-1,00 / 45	168
300.3	recuit 7jours	3,80	0	9,40 / 44	36	30	-1,70 / 47	0
"	recuit 14jours	4,00	0	9,40 / 44	35	52	-1,94 / 47	46
"	recuit 28jours	4,37	0	10.5 / 41	53	29	-2,65 / 49	5

Tableau (I-1) : Récapitulatif des paramètres ajustés pour les multicouches sur verre

	Traitement	$Nb_{sub}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})$	$R_{substrat/dép}$ $\delta t$	$Nb_{Ni}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/$ $d_{Ni} (\text{\AA})$	$R_{Ti/Ni}$	$R_{Ni/Ti}$	$Nb_{Ti}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/$ $d_{Ti} (\text{\AA})$	$R_{Ni/air}$
740.2	aucun	2.00	0	9.50 / 53.58	30	30	-3.00 / 40.42	0
H2	OR1/4	2.00	20	9.50 / 53.35	15	50	-4.50 / 43.65	20
F2	OR1/2	2.00	0	9.50 / 52.08	30	30	-3.00 / 40.92	0
C2	OR1	2.00	0	8.50 / 54.15	25	55	-2.50 / 40.85	20
D2	recuit 7jours	2.0	45	9.40 / 50	38	23	-1.94 / 42	0
"	recuit 14jours	2.0	0	9.23 / 50	41	26	-1.56 / 43	0
"	recuit 28jours	2.30	21	9.40 / 53	20	50	-2.25 / 38	0

Tableau (I-2) : Récapitulatif des paramètres ajustés pour les multicouches sur Si

	Traitement	$Nb_{sub}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})$	$R_{substrat/dép}$ $\delta t$	$Nb_{Ni}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/$ $d_{Ni} (\text{\AA})$	$R_{Ti/Ni}$	$R_{Ni/Ti}$	$Nb_{Ti}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/$ $d_{Ti} (\text{\AA})$	$R_{Ni/air}$
290.1	aucun	3.70	31	9.25 / 479	70	70	-1.92 / 460	67
293.1	OR1/4	--	--	--	--	--	--	--
292.1	OR1/2	3.70	100	7.80 / 470	200	200	-1.00 / 400	100
291.1	OR1	--	--	--	--	--	--	--
290.2	recuit 7jours	3.65	83	9.40 / 471	44	44	-1.94 / 453	85
"	recuit 14jours	3.20	89	9.60 / 480	90	90	-1.65 / 465	35
"	recuit 28jours	3.40	25	9.31 / 491	74	74	-1.87 / 453	82
280.1	aucun	3.70	52	9.22 / 190	47	47	-1.67 / 179	30
283.1	OR1/4	3.70	40	9.50 / 260	200	200	-1.00 / 210	150
282.1	OR1/2	3.70	200	9.00 / 230	250	250	0.00 / 230	70
281.1	OR1	--	--	--	--	--	--	--
280.2	recuit 7jours	4.50	82	9.72 / 192	50	50	-2.30 / 169	35
"	recuit 14jours	--	--	--	--	--	--	--
"	recuit 28jours	3.50	60	10.00 / 193	55	55	-2.10 / 163	25

Tableau (I-3) : Récapitulatif des paramètres ajustés pour les bicouches sur verre

Lors de l'ajustement des spectres de réflectivité dans le cas des multicouches déposées sur verre, la détermination des indices  $Nb$  de chaque matériau est faite avec une assez mauvaise précision. En effet, c'est la longueur du plateau de réflexion totale qui permet de déterminer le plus précisément la valeur moyenne  $\overline{Nb}$  des densités de longueur de diffusion car nous avons vu que  $q_c = \sqrt{4\pi\overline{Nb}}$ . Or, dans le cas du verre, le  $Nb$  du substrat est supérieur au  $\overline{Nb}$  du dépôt. Dans ce cas, la longueur du plateau est uniquement déterminée par le  $Nb$  du substrat et très peu d'informations sur le dépôt peuvent en être tirées.

## **I.2. DIFFRACTION DE RAYONS X**

Des expériences de diffraction de rayons X ont été effectuées sur les échantillons afin de déterminer les variations de structure en fonction des différents traitements. Nous donnons dans l'annexe I les raies et les angles de Bragg théoriques de chacune des phases que nous avons rencontrées.

### **I.2.1. DEPOTS MULTICOUCHES**

#### **I.2.1.1. Echantillons sur substrat de verre**

Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées avec la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ). Les spectres mesurés sur les échantillons de référence sont présentés sur la figure (I-4a). Les pics observés ont été attribués de la manière suivante : les couches de nickel sont de structure cubique à faces centrées d'orientation d'axe [111], alors que les couches de titane sont de structure hexagonale compact (hcp) d'orientation d'axe [002]. Les textures ont été vérifiées en réalisant des figures de pôles.

Après irradiation, les échantillons ont été à nouveau mesurés. Les spectres obtenus sont également représentés sur la figure (I-4a). On observe la forte diminution du pic attribué au Ti hcp (002) et l'apparition de deux nouveaux pics vers  $35^\circ$  et  $42^\circ$  (voir tableau I-4). Le pic attribué au Ni cfc (111) ne fait que diminuer en intensité. Nous interprétons ces modifications comme suit : après irradiation, le nickel conserve sa structure cristalline quel que soit la fluence d'irradiation. En revanche, nous constatons un changement de phase dans le titane : comme dans les travaux précédents, la nouvelle structure est identifiée comme étant cubique à faces centrées (cfc) avec cependant une texture mixte selon les axes (111) et (200). Les mesures d'EXAFS (voir plus loin) et de microscopie électronique confirment cette conclusion.

En outre, cette phase cfc du Ti a déjà été observée antérieurement par Jankowsky et Wall<sup>1</sup> dans des dépôts non irradiés. En effet, les auteurs ont étudié par diffraction de rayons X et METHR des multicouches Ni/Ti sur un monocristal de Si d'une part, et des dépôts simples de Ti sur Ni et Si d'autre part. Les films ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. La structure du Ti déposé sur Si est hcp de texture (002). Déposé dans les mêmes conditions sur un substrat de Ni, le titane croît selon une phase cfc de paramètre de maille  $a=4,32\text{\AA}$ . Dans les multicouches Ni/Ti, les auteurs ont également observé une phase cfc du Ti, avec cette fois un paramètre de maille de  $a=4,40\text{\AA}$ . La formation de cette phase du titane, jusqu'ici observée principalement dans les nitrures, hydrures et oxydes de titane, est attribuée à sa croissance en épitaxie sur une couche de nickel.

Les études de Elsehans et al<sup>2</sup> montrent également la formation d'une telle phase dans des multicouches périodiques Ni/Ti ( $d_{\text{Ni}}=44\text{\AA}$  et  $d_{\text{Ti}}=32\text{\AA}$ ) déposées sur Si par pulvérisation réactive magnétron. Lorsqu'ils injectent 14% de  $\text{H}_2$  pendant la croissance du titane, les auteurs ont observé, en MET en mode diffraction, la formation d'un composé  $\text{TiH}_x$  de structure cfc présentant une texture d'axe (111) parallèle à l'interface. En revanche, cette structure n'est pas observée dans les mesures de Leguay et al<sup>3</sup> sur les multicouches Ni/Ti irradiées aux ions lourds.

Les mêmes mesures réalisées sur des échantillons recuits sont représentées sur la figure (I-4b). Sous recuit, on observe juste une baisse des intensités des pics. Aucun pic ne disparaît et aucun pic n'apparaît. Nous interprétons ces résultats de la manière suivante : les recuits correspondant à chaque irradiation entraîne très peu de changement de phase, aussi bien dans le nickel que le titane. La comparaison des résultats obtenus sur les échantillons irradiés et recuits (figures I-4a et I-4b) tend à montrer que le changement structural du titane est dû aux effets d'irradiation proprement dits et non à l'échauffement subi par les échantillons.



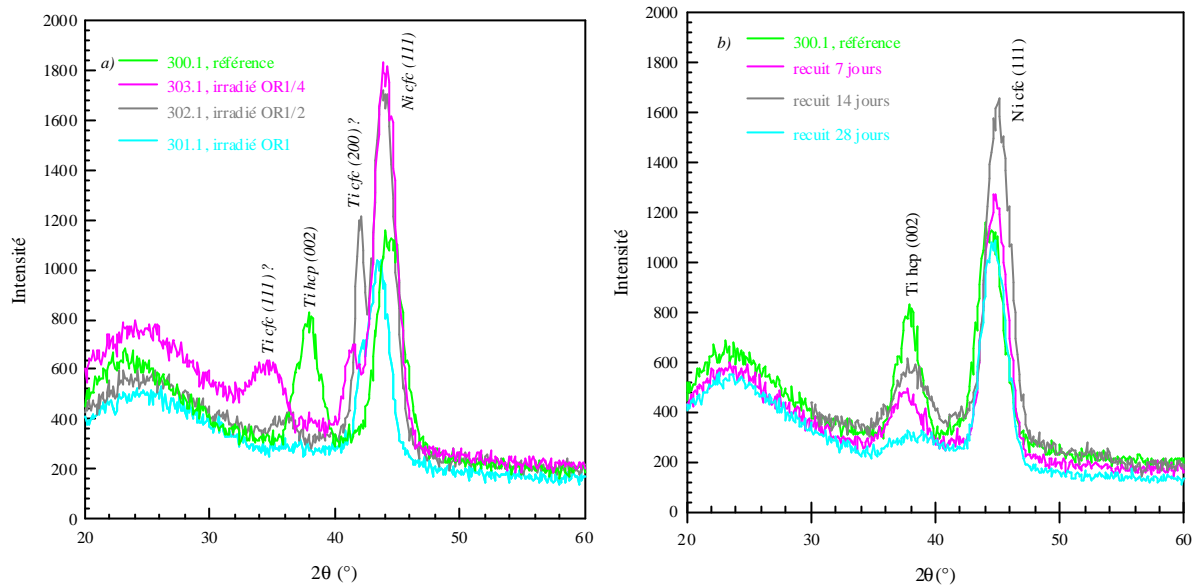


Figure (I-4) : Spectres de diffraction X des échantillons a) irradiés et b) recuits

### I.2.1.2. Echantillons sur substrat de silicium

L'échantillon non irradié déposé sur Si possède une structure identique à celle de son homologue déposé sur verre. Après irradiation, le nickel reste ici aussi inchangé. En revanche, le comportement du titane est très légèrement différent. En effet, la comparaison des différents spectres de diffraction montre que le changement de phase est total à la fluence OR1/4, alors qu'il n'est que partiel pour la fluence OR1/2. Au taux OR1, nous pouvons observer la présence du pic de texture de la structure initiale hcp, très atténué, accompagné des pics (111) et (200) de la nouvelle phase cfc (figure I-5).

De même que pour les multicouches déposées sur substrat de verre, le recuit n'introduit que peu de changement dans la structure des couches (tableau I-4).

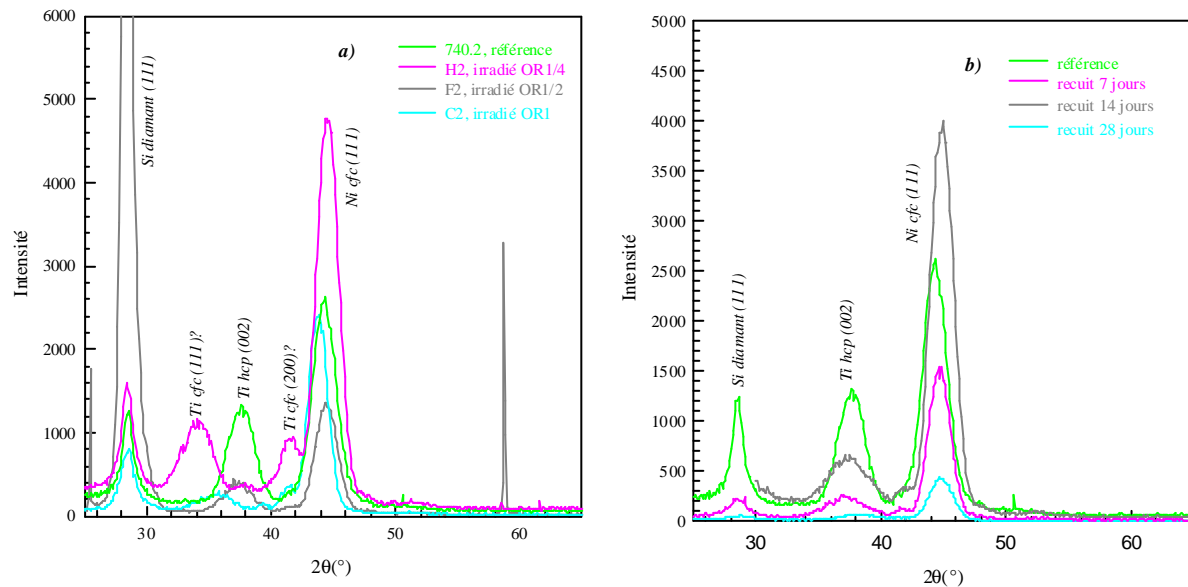


Figure (I-5) : Spectres de diffraction X des échantillons a) irradiés et b) recuits

### I.2.2. DEPOT UNE BICOUCHE

Du fait du peu de matière diffractante, en particulier dans les bicouches (2x200Å), le rapport signal/bruit obtenus sur ces échantillons est relativement médiocre. Toutefois, un certain nombre de faits se dégagent.

### 1.2.2.1. Epaisseur de 200Å

Comme dans les échantillons multicouches, la structure initiale du nickel est cfc de texture (111), et celle du titane est hcp (002) (figure I-6a). L'irradiation entraîne un changement de phase du titane qui devient cfc avec une orientation préférentielle unique (texture unique) dans la direction (111). La texture des couches de nickel varie également légèrement selon la fluence d'irradiation : l'orientation unique selon l'axe (111) devient mixte au taux d'irradiation OR1/4 selon les directions (111) et (200). On observe une recristallisation des couches de nickel, les pics observés après irradiation étant beaucoup plus fins et plus intenses que dans les échantillons de référence.

Le recuit n'entraîne aucun changement dans la structure du titane (figure I-6b), mais sous après des temps longs, le recuit introduit à nouveau une texture mixte (111) et (200) dans les couches de nickel. En revanche, contrairement à l'irradiation, nous n'observons ni affinement, ni intensification des raies du nickel. Il n'y a donc pas, ou peu, de recristallisation sous recuits.

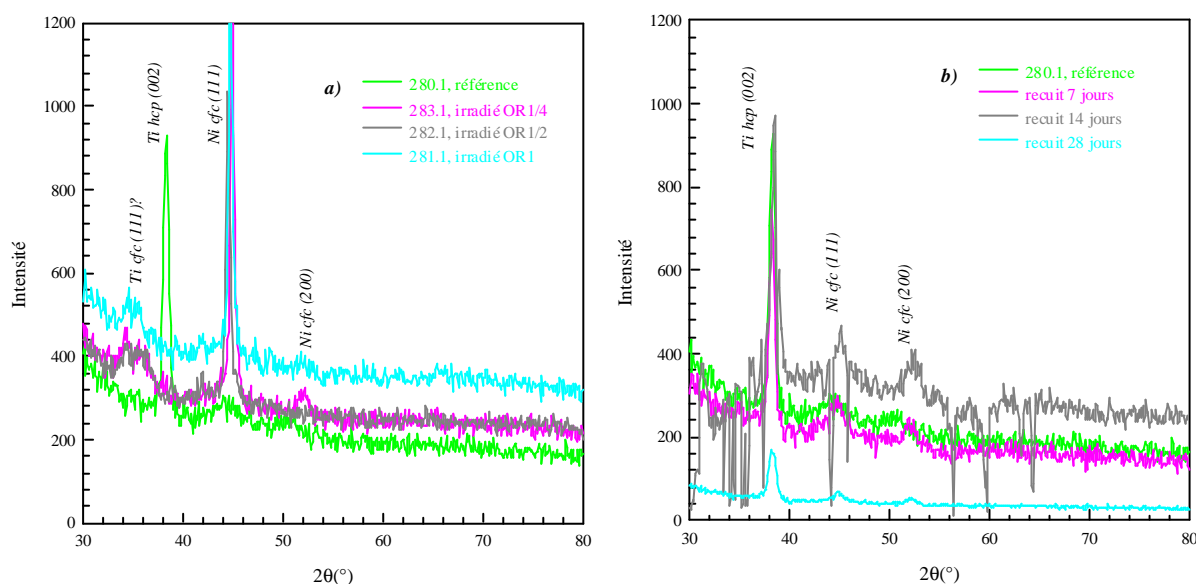


Figure I-6) : Spectres de diffraction X des échantillons a) irradiés et recuits

### 1.2.2.2. Epaisseur de 500Å

Ce système se comporte comme le précédent. Sous irradiation, le titane passe principalement à une structure cfc de texture d'axe [111]. Le nickel change également alternativement de texture avec la fluence; mixte dans l'échantillon irradié OR1/4, la texture redevient unique pour la fluence intermédiaire pour redevenir mixte pour l'irradiation maximale.

Le recuit a ici les mêmes effets que sur les bicouches moins épaisses.

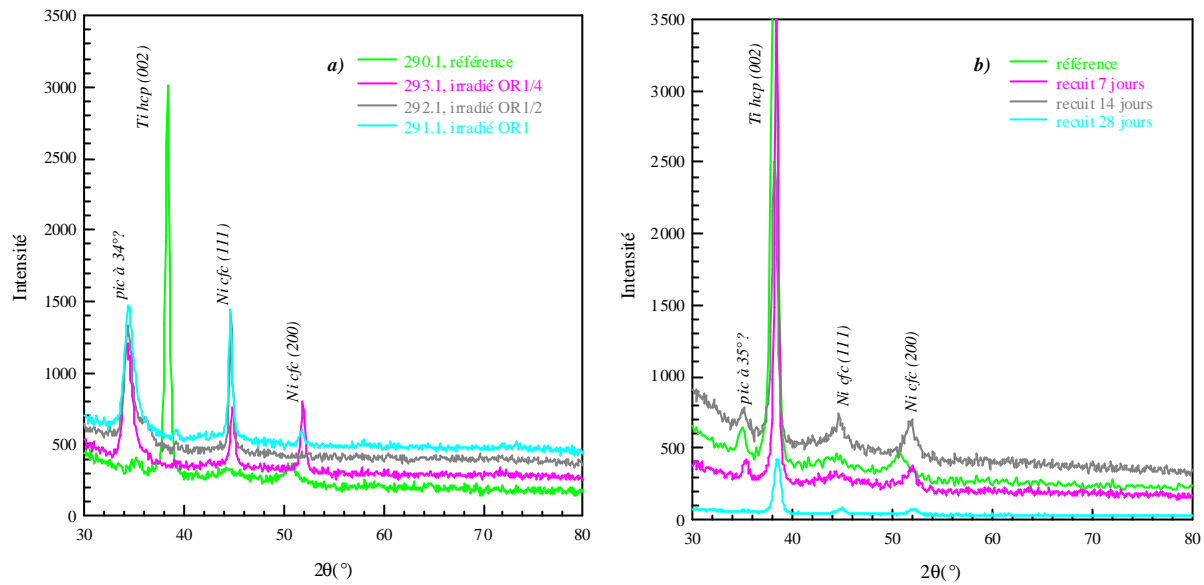


Figure (I-7) : Spectres de diffraction X des échantillons a) irradiés et b) recuits

### I.2.3. RECAPITULATIF

Nous rappelons dans le tableau (I-4) les phases et les positions de Bragg des raies de texture du nickel et du titane que nous avons observés. Certains échantillons présentent des pics de diffraction à des angles ne correspondant pas aux phases cristallines connues du nickel et du titane.

	Traitement	Ni : phase, texture, $2\theta$	Ti : phase, texture, $2\theta$	Pics supplémentaires : $2\theta$
300.1	aucun	<i>cfc</i> , (111), $44,23^\circ$	<i>hcp</i> , (002), $37,77^\circ$	--
303.1	OR1/4	<i>cfc</i> , (111), $44,05^\circ$	<i>cfc</i> , (111), $34,42^\circ$ <i>cfc</i> , (200), $41,29^\circ$	--
302.1	OR1/2	<i>cfc</i> , (111), $43,58^\circ$	<i>cfc</i> , (111), $35,85^\circ$ <i>cfc</i> , (200), $41,73^\circ$	--
301.1	OR1	<i>cfc</i> , (111), $43,29^\circ$	<i>cfc</i> , (200), $41,70^\circ$	
300.3	recuit 7 jours	<i>cfc</i> , (111), $44,54^\circ$	<i>hcp</i> , (002), $37,23^\circ$	--
300.3	recuit 14 jours	<i>cfc</i> , (111), $45,01^\circ$	<i>hcp</i> , (002), $38,03^\circ$ <i>cfc</i> , (200), $41,70^\circ$	--
300.3	recuit 28 jours	<i>cfc</i> , (111), $44,67^\circ$	<i>hcp</i> , (002), $38,09^\circ$	--
740.2	aucun	<i>cfc</i> , (111), $44,98^\circ$	<i>hcp</i> , (002), $37,47^\circ$	--
H2	OR1/4	<i>cfc</i> , (111), $44,60^\circ$	<i>cfc</i> , (200), $41,36^\circ$	
F2	OR1/2	<i>cfc</i> , (111), $44,55^\circ$	<i>hcp</i> , (002), $37,22^\circ$ <i>cfc</i> , (200), $41,46^\circ$	--
C2	OR1	<i>cfc</i> (111), $43,88^\circ$	<i>cfc</i> , (200), $41,39^\circ$ <i>cfc</i> , (111), $35,85^\circ$ <i>hcp</i> , (002), $39,53^\circ$	--
D2	recuit 7 jours	<i>cfc</i> , (111), $44,79^\circ$	<i>hcp</i> , (002), $37,09^\circ$	--
D2	recuit 14 jours	<i>cfc</i> (111), $44,46^\circ$	<i>hcp</i> , (002), $37,03^\circ$ <i>cfc</i> , (200), $41,70^\circ$	--
D2	recuit 28 jours	<i>cfc</i> , (111), $44,74^\circ$	<i>hcp</i> , (002), $37,97^\circ$	--

290.1	aucun	<i>cfc</i> , (111) <i>cfc</i> , (200)	<i>hcp</i> , (002), 38,13°	35,30°
293.1	OR1/4	<i>cfc</i> , (111), 44,53° <i>cfc</i> , (200), 51,67°	<i>hcp</i> , (002)?	34,10°
292.1	OR1/2	<i>cfc</i> , (111), 44,40°	<i>cfc</i> , (111)?	34,26° - 39,16°
291.1	OR1	<i>cfc</i> , (111), 44,54° <i>cfc</i> , (200), 51,70°	<i>hcp</i> , (002) <i>cfc</i> , (111)? <i>cfc</i> , (200)	34,34°
290.2	recuit 7 jours	<i>cfc</i> , (111), 44,49° <i>cfc</i> , (200), 52,39°	<i>hcp</i> , (002), 38,31°	--
290.2	recuit 14 jours	<i>cfc</i> , (111), 44,60° <i>cfc</i> , (002), 51,69°	<i>hcp</i> , (002), 38,14° <i>cfc</i> , (111), 35,03°	--
290.2	recuit 28 jours	<i>cfc</i> , (111), 44,83° <i>cfc</i> , (200), 52,00°	<i>hcp</i> , (002), 38,42°	--
280.1	aucun	<i>cfc</i> , (111), 44,14°	<i>hcp</i> , (002), 38,08°	--
283.1	OR1/4	<i>cfc</i> , (111), 44,53° <i>cfc</i> (200), 51,52	--	34,25°
282.1	OR1/2	<i>cfc</i> , (111), 43,58°	<i>cfc</i> , (111)	--
281.1	OR1	<i>cfc</i> , (111), 44,54° <i>cfc</i> , (200), 51,50°	--	34,92°
280.2	recuit 7 jours	<i>cfc</i> , (111), 44,93°	<i>hcp</i> , (002), 37,90°	--
280.2	recuit 14 jours	<i>cfc</i> , (111), 45,06° <i>cfc</i> , (200), 52,29°	<i>hcp</i> , (002), 38,49°	--
280.2	recuit 28 jours	<i>cfc</i> , (111), 44,80° <i>cfc</i> , (200), 52,06°	<i>hcp</i> , (002), 38,21°	--

Tableau (I-4) : Récapitulatif des différentes phases dans les échantillons

### I.3. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X

#### I.3.1. SEUIL DU NICKEL

Les expériences effectuées au LURE (Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay montre à ce seuil un signal identique pour tous les échantillons de référence, que le dépôt soit constitué d'une bicouche ou d'une multicouche. Les spectres expérimentaux ont été ajustés avec un modèle à deux sphères de coordination : une couche de 11 atomes voisins de Ni, et une couche de 1,3 atomes voisins de C (ce qui correspond environ à une proportion de 10 à 11% atomique de carbone dans les couches sondées. La distance Ni-Ni est de 2,49Å pour tous les échantillons de référence, et la distance Ni-C est de 1,90Å (figure I-8). Nous remarquons cependant une légère différence par rapport aux échantillons élaborés au LOE. Entre autres, la hauteur des pics des transformées de Fourier est moins élevée pour les échantillons CILAS que pour les échantillons LOE. Ceci traduit une moins bonne cristallisation des couches de nickel dans les échantillons CILAS.

Après irradiations, le désordre des couches de nickel augmente. Dans les multicouches sur verre, le spectre EXAFS a la même forme qu'un spectre de nickel massif mais les oscillations sont de plus en plus amorties lorsque l'irradiation augmente. L'ajustement donne cependant 11 atomes voisins de Ni avec une distance Ni-Ni de 2,50Å, et 1,3 atomes voisins de C avec une distance Ni-C de 1,90Å. En revanche, les dépôts de une bicouche sont plus fortement perturbés par les irradiations. Le nombre de voisins Ni passe à 10 avec une distance de 2,60Å, alors que le nombre d'atomes voisins C augmente

par rapport aux échantillons de référence: il est maintenant de 2,5 avec une distance de 1,92Å. Ce désordre local est vraisemblablement dû à la présence d'impuretés interstitielles dans le réseau cristallin du nickel.

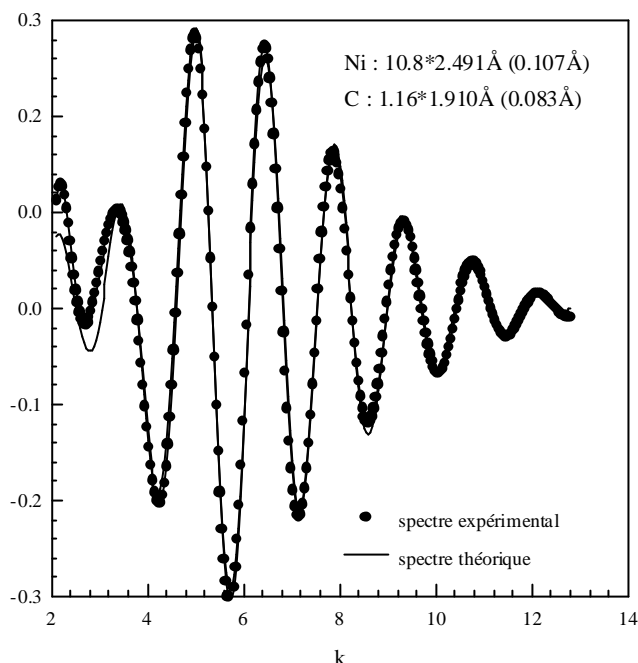


Figure (I-8) : Simulation du spectre EXAFS de l'échantillon non irradié 280.1

### I.3.2. SEUIL DU TITANE

Au seuil du titane, l'ajustement des spectres de tous les échantillons de référence déposés sur verre donne un voisinage composé de 6 atomes de Ti à une distance Ti-Ti de 2,90Å, et 6 autres atomes de Ti à une distance Ti-Ti de 2,94Å (figure I-9a). Ceci correspond à la structure hcp du titane massif.

Après irradiation, la forme de l'enveloppe du signal des multicouches change : les oscillations sont amorties, et les positions des noeuds et des ventres sont également modifiées. Les spectres obtenus pour les trois fluences d'irradiation caractérisent tous cette nouvelle phase, différente du titane massif hexagonal compact. Pour la fluence OR1/4, le désordre dans les couches augmente. La distance premiers voisins observée avant irradiation se scinde en deux après irradiation (le pic central de la transformée de Fourier se divise en deux). Nous obtenons une bonne simulation en supposant la formation d'un oxyde ou d'un hydrure de titane, de phase cfc, avec les paramètres suivants : 4 voisins de Ti à une distance de 2,90Å, 4 voisins à une distance plus importante de 3,10Å et 2,1 atomes voisins d'oxygène avec une distance Ti-O de 2,10Å (figure I-9b).

En ce qui concerne les dépôts de une bicouche ( $2 \times 200 \text{ \AA}$  et  $2 \times 500 \text{ \AA}$ ), il est aussi nécessaire d'introduire une distance unique Ti-Ti de 3,10Å.

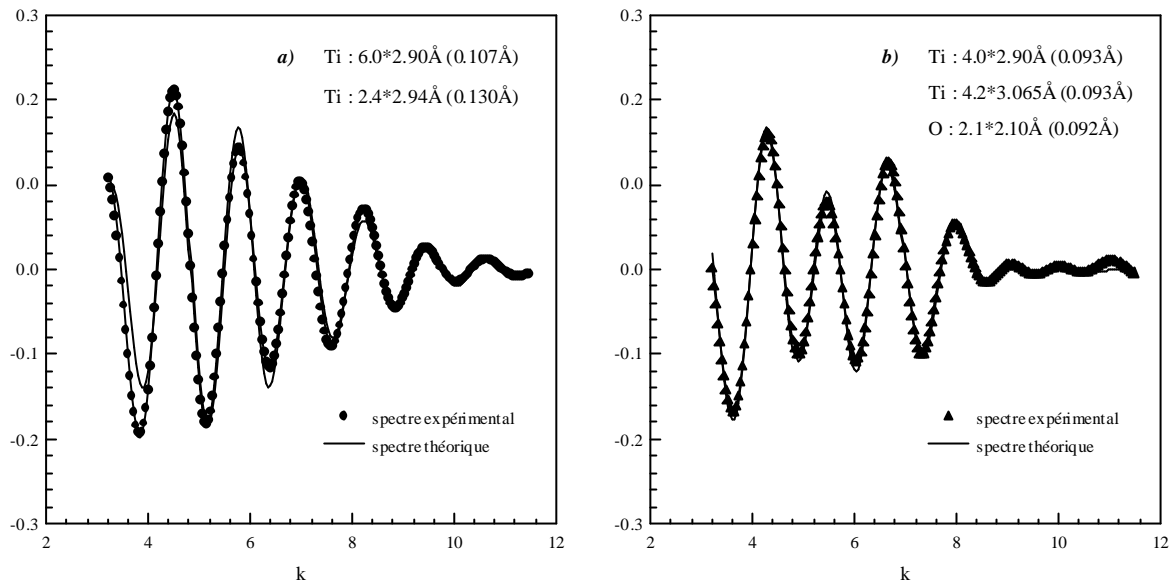


Figure (I-9) : Simulation des spectres EXAFS au seuil Ti de l'échantillon de 10 bicouches déposées sur verre a) avant irradiation et b) après irradiation OR1/4

### I.3.3. TRANSFORMÉES DE FOURIER

Les figures (I-10), (I-11) et (I-12) montrent les transformées de Fourier des échantillons de une bicouche ( $2 \times 200 \text{ \AA}$ ) et ( $2 \times 500 \text{ \AA}$ ), et des multicouches déposées sur verre aux seuils du Ti et du Ni. Elles récapitulent les observations que nous avons décrites précédemment. Nous rappelons qu'une diminution de l'amplitude du signal traduit une diminution du nombre d'atomes voisins ou une augmentation de la dispersion de ces voisins. Le déplacement des oscillations ou l'apparition d'une nouvelle oscillation traduisent respectivement un changement de la distance ou l'introduction d'une nouvelle distance.

Les courbes sur les trois figures suivantes sont décalées de cinq unités en ordonnée afin de permettre une meilleure lisibilité.

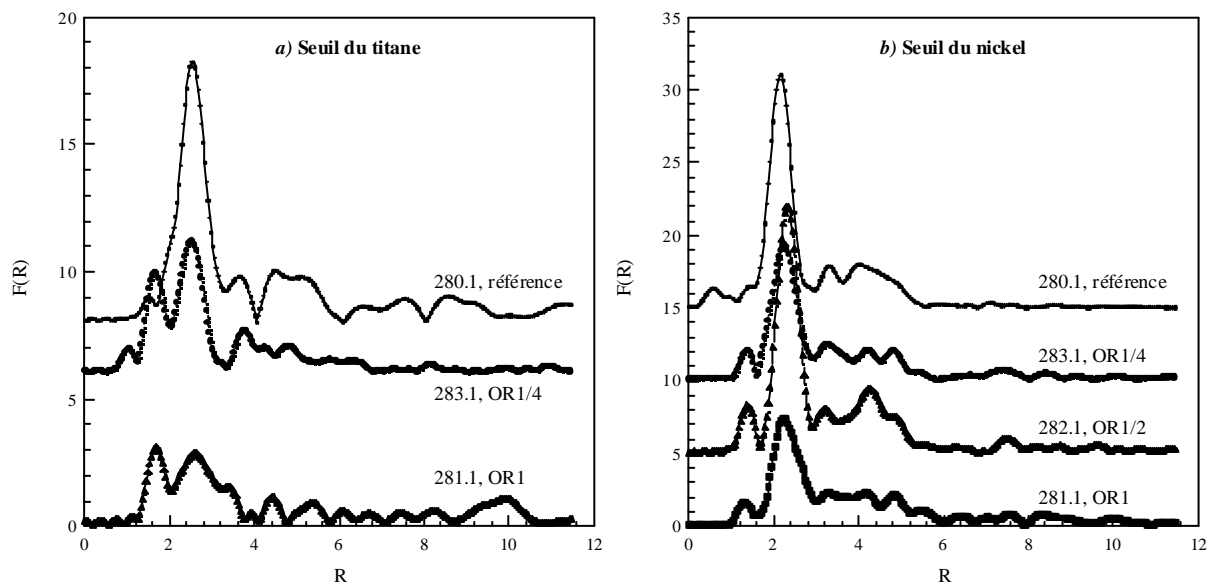


Figure (I-10) : Comparaison des transformées de Fourier des dépôts de ( $2 \times 200 \text{ \AA}$ ) avant et après irradiation aux seuils a) du titane et b) du nickel

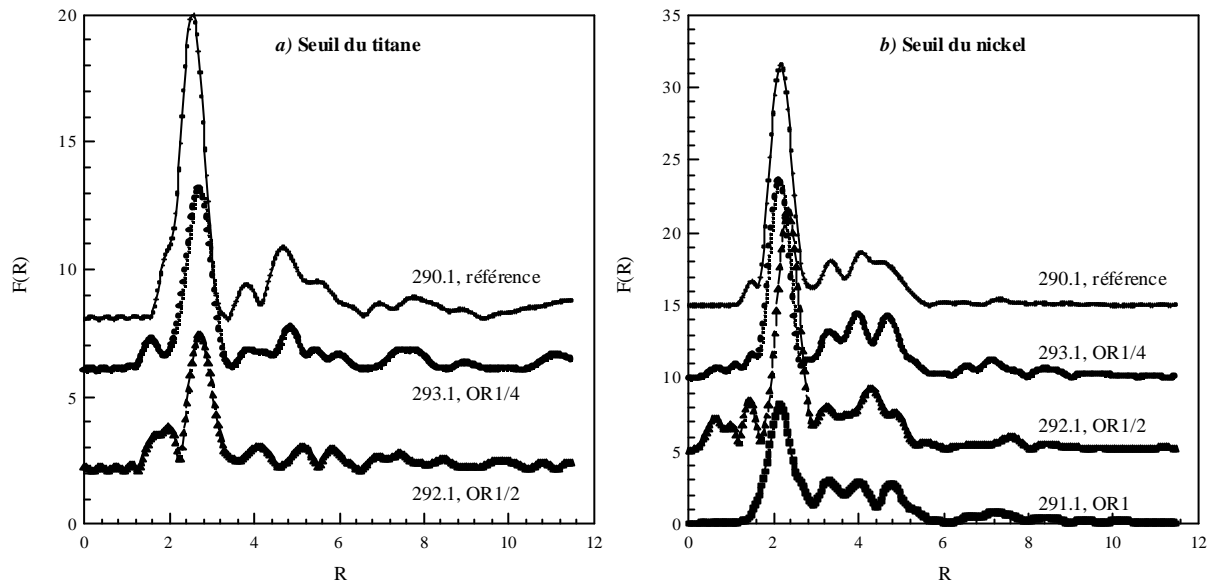


Figure (I-11) : Comparaison des transformées de Fourier des dépôts de ( $2 \times 500 \text{Å}$ ) avant et après irradiation aux seuils a) du titane et b) du nickel

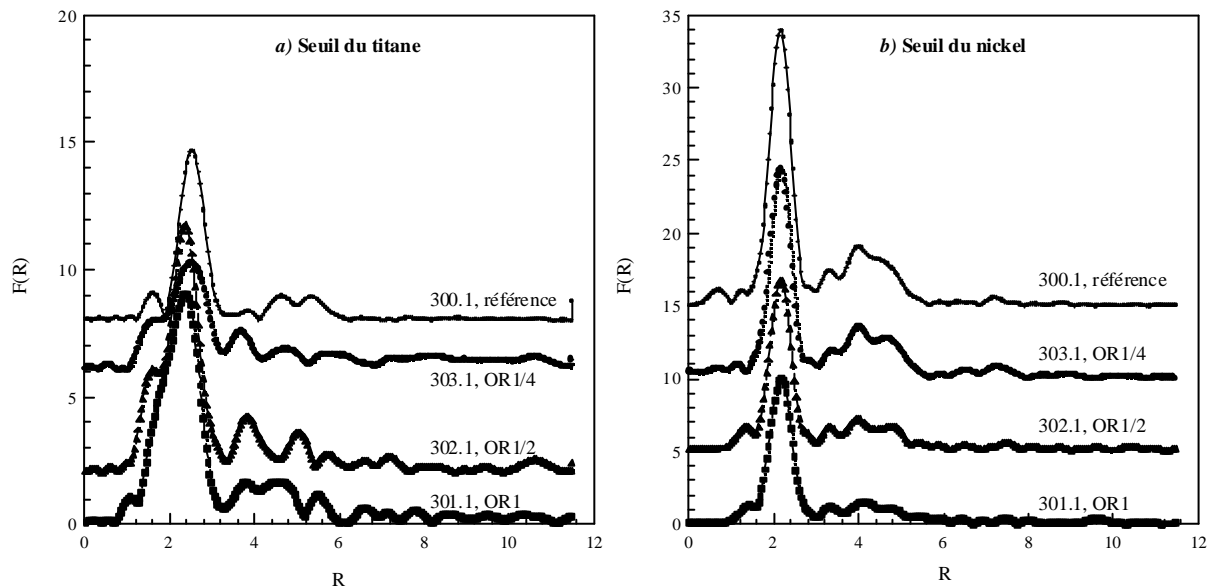


Figure (I-12) : Comparaison des transformées de Fourier des dépôts multicouches avant et après irradiation aux seuils a) du titane et b) du nickel

## II. PROPRIETES MECANQUES

### II.1. DETERMINATION DES CONTRAINTES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X

#### II.1.1. DEPOTS MULTICOUCHES

Les expériences ont été effectuées à l'ENSAM de Paris, au Laboratoire de Mécanique et Microstructure des Matériaux. L'anticathode de cuivre a été utilisée car elle permet d'obtenir le meilleur compromis entre un nombre maximal de pics dans chacun des deux matériaux, et un nombre minimal de pics superposés entre le Ni et le Ti. Nous avons toutefois dû supprimer un certains nombre de pics dont les angles de Bragg étaient trop proches les uns des autres dans les différents matériaux. Les pics que nous avons utilisés sont notés en caractères normaux dans les tableaux de l'annexe I.

Après acquisitions, les positions de Bragg des différents plans recherchés ont été obtenus grâce à un programme d'ajustement permettant de déterminer les angles  $2\theta$  des pics. Afin de limiter les erreurs dues aux défauts de réglages du goniomètre, nous avons effectué les acquisitions de mêmes pics aux mêmes angles  $\psi$  sur des poudres de nickel et de titane. Ceci nous a permis de calculer le décalage entre la position obtenue et la valeur théorique du pic de Bragg. A l'aide de ce décalage, nous avons alors corrigé les positions de Bragg que nous avons obtenues sur nos échantillons. Ces données sont ensuite intégrées dans les feuilles de calcul données en annexe II afin de déterminer la contrainte moyenne dans les couches selon la méthode décrite dans le chapitre II (TECHNIQUES EXPERIMENTALES). Les erreurs obtenues sur ces contraintes sont très importantes en raison du manque d'intensité de la majorité des pics et de leur largeur.

La faible intensité des pics a deux origines : le peu de matière diffractante contenue dans les couches, et la mauvaise cristallinité de ces couches. Malheureusement, aucun de ces deux paramètres n'a pu être changé afin d'améliorer le résultat car nous tenions à conserver ces échantillons assez proches des guides réels. Nous avons cependant pensé améliorer la qualité des mesures en utilisant des temps de comptage longs : nous avons en fait travaillé avec des temps de comptage d'environ 24h par échantillon, la disponibilité des diffractomètres de rayons X utilisés ne nous ayant pas permis de compter davantage. Les problèmes de stabilité de réglages rendaient de toutes façons assez aléatoire la probabilité d'améliorer la précision avec des comptages encore plus longs. Nous avons essayé de réaliser les expériences de détermination de contraintes avec le rayonnement synchrotron du Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (Faculté d'Orsay), mais les résultats n'étaient pas convaincants. Le faisceau trop peu divergent induisait un nombre trop faible de cristaux diffractants dans ces dépôts déjà mal cristallisés.

Les valeurs des contraintes déterminées dans les couches de nickel sont reportées dans le tableau (II-1). Nous constatons une forte augmentation des contraintes après irradiation dans les échantillons élaborés au LOE. En revanche, l'irradiation induit une relaxation de contraintes dans les échantillons élaborés par la CILAS, quel que soit le substrat. Nous noterons également que les recuits entraînent peu de modifications de la contrainte moyenne, compte tenu des barres d'erreur.

Dans le cas où le titane est resté hcp, nous avons également déterminé les contraintes dans les couches de titane (tableau II-2). Cependant, sur les échantillons pour lesquels un changement de phase est survenu dans ces couches, nous ne pouvons pas calculer la contrainte moyenne dans les couches. En effet, les constantes élastiques de la phase cubique à faces centrées observées après irradiation ne sont pas encore connues. Nous n'avons dans ce cas que la pente de la droite donnant la déformation en fonction de  $\sin^2\psi$ .



Echantillons (substrat)	Traitement	Contraintes Ni (MPa)
<i>SAM210.1 (Si)</i>	aucun	516 $\pm$ 30
<i>SAM209.2 (Si)</i>	OR1/2	1462 $\pm$ 885
<i>SAM209.1 (Si)</i>	OR1	2309 $\pm$ 790
<i>300.1 verre)</i>	aucun	2208 $\pm$ 1545
<i>303.1 (verre)</i>	OR1/4	1038 $\pm$ 30
<i>302.1 (verre)</i>	OR1/2	131 $\pm$ 130
<i>301.1 (verre)</i>	OR1	-331 $\pm$ 506
<i>300.3 (verre)</i>	recuit 7 jours	911 $\pm$ 1056
<i>300.3 (verre)</i>	recuit 14 jours	2731 $\pm$ 912
<i>300.3 (verre)</i>	recuit 28 jours	3106 $\pm$ 405
<i>740.2 (Si)</i>	aucun	2615 $\pm$ 3387
<i>H2 (Si)</i>	OR1/4	1857 $\pm$ 1431
<i>F2 (Si)</i>	OR1/2	2495 $\pm$ 1628
<i>C2 (Si)</i>	OR1	-660 $\pm$ 2752
<i>D2 (Si)</i>	recuit 7 jours	3429 $\pm$ 825
<i>D2 (Si)</i>	recuit 14 jours	3662 $\pm$ 936
<i>D2 (Si)</i>	recuit 28 jours	3163 $\pm$ 673

*Tableau (II-1) : Contraintes dans les couches de nickel*

Echantillons (substrat)	Traitement	Contraintes Ti (MPa)
<i>SAM210.1 (Si)</i>	aucun	-2138 $\pm$ 139
<i>SAM209.2 (Si)</i>	OR1/2	p=-0.042
<i>SAM209.1 (Si)</i>	OR1	-2009 $\pm$ 250
<i>300.1 verre)</i>	aucun	-2386 $\pm$ 632
<i>303.1 (verre)</i>	OR1/4	--
<i>302.1 (verre)</i>	OR1/2	p=-0.0126
<i>301.1 (verre)</i>	OR1	--
<i>300.3 (verre)</i>	recuit 7 jours	--
<i>300.3 (verre)</i>	recuit 14 jours	--
<i>300.3 (verre)</i>	recuit 28 jours	--
<i>740.2 (Si)</i>	aucun	-3574 $\pm$ 432
<i>H2 (Si)</i>	OR1/4	p=-0.3427
<i>F2 (Si)</i>	OR1/2	1628 $\pm$ 1373
<i>C2 (Si)</i>	OR1	p=0.0242
<i>D2 (Si)</i>	recuit 7 jours	--
<i>D2 (Si)</i>	recuit 14 jours	-3142 $\pm$ 0
<i>D2 (Si)</i>	recuit 28 jours	-906 $\pm$ 2053

*Tableau (II-2) : Contraintes ou pente de la droite  $s=f(\sin^2 y)$  des couches de titane.*

## II.1.2. DEPOTS UNE BICOUCHE

Nous avons également déterminé les contraintes dans les dépôts une bicouche. La mauvaise cristallisation de nos systèmes ne nous a pas permis d'obtenir des résultats concluants sur l'évolution des contraintes dans les bicouches après irradiations et recuits. Quel que soit l'épaisseur de la bicouche, la qualité des pics recherchés dans l'un ou l'autre des deux matériaux était globalement insuffisante pour en tirer des informations fiables.

## II.2. MESURE DU RAYON DE COURBURE

Une autre méthode permettant d'obtenir les contraintes consiste à mesurer les rayons de courbure. Nous avons essayé cette méthode de façon à obtenir des résultats pour les couches où la diffraction de rayons X était inopérante.

Nous avons mesuré par laser au MATOP (Faculté de Saint Jérôme, Marseille) les rayons de courbure des différents échantillons avant et après irradiation. Les mesures ont donné des courbures de l'ordre de quelques dizaines de mètres pour les échantillons déposés sur verre, et de quelques mètres pour les films déposés sur Si. Des mesures faites selon des directions perpendiculaires de l'échantillon donnent des résultats relativement différents, traduisant ainsi une hétérogénéité de la planéité de la surface du dépôt.

Les contraintes calculées à partir de nos résultats sont de l'ordre de quelques dizaines de GPa pour les dépôts une bicouche, et d'environ 10GPa pour les films multicouches déposés aussi bien sur verre que sur Si. Cependant, la contrainte évolue différemment après irradiation selon le substrat. Deux mesures ont été réalisées sur les échantillons déposés sur Si, selon des directions perpendiculaires : nous observons dans les dépôts sur Si une relaxation ou une augmentation des contraintes selon la direction de mesure (voir figure II-1). En revanche, on observe une déformation plastique très importante du verre pour les irradiations OR1/4 et OR1. Elle est moindre pour le taux OR1/2. Dans ces conditions, les contraintes mesurées sur ces échantillons ne sont pas utilisables car du fait de la plasticité, il est difficile de savoir ce que représente la contrainte mesurée.

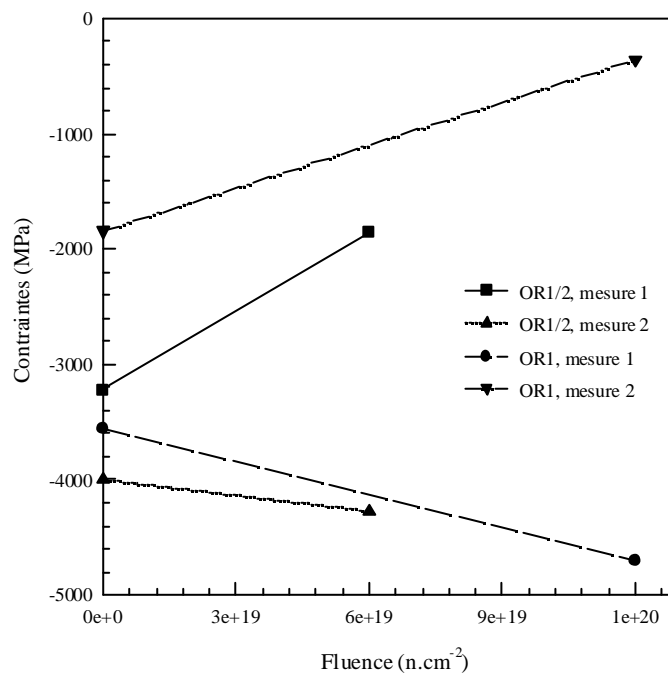


Figure (II-1) : Evolution de la contrainte déterminée par laser dans les 10bicouches sur Si

## III. ANALYSE CHIMIQUE DES PROFILS

### III.1. RETRODIFFUSION DE RUTHERFORD

Après irradiation, nous avons observé en RBS dans les échantillons une bicouche ( $2 \times 200 \text{ \AA}$ ) et ( $2 \times 500 \text{ \AA}$ ), un élargissement et une diminution d'intensité des pics de Ni et Ti (figure III-1) traduisant une interdiffusion des deux matériaux (voir tableau III-1). La largeur du pic de rétrodiffusion est directement reliée à l'épaisseur de la couche. Les simulations des spectres permettent de montrer que l'interdiffusion

intervient sur des distances de l'ordre de 200Å. L'interdiffusion doit également avoir lieu dans les multicouches, mais la RBS n'ayant pas une résolution suffisante pour différencier les couches de l'empilement multicouches, les interfaces n'apparaissent pas. On ne voit alors sur le spectre qu'un seul pic de Ni et un seul pic de Ti, ce qui explique les spectres de rétrodiffusion sont similaires avant et après traitement.

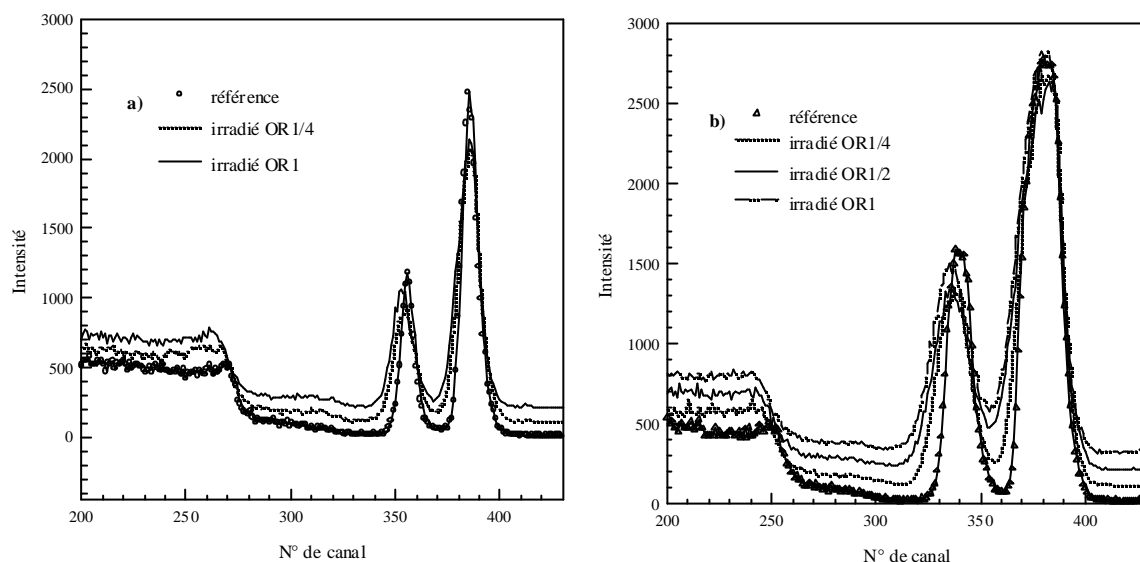


Figure (III-1) : Spectres de RBS des dépôts une bicouche a) 2\*200Å et b) 2\*500Å

Echantillons	Traitement	$d_{Ti}$	$d_{Ni}$
2*200Å sur verre	aucun	175Å	165Å
"	OR1/4	interdiffusion sur toute la bicouche	
"	OR1	interdiffusion sur toute la bicouche	
2*500Å sur verre	aucun	450Å	530Å
"	OR1/4	interdiffusion sur environ 200Å	
"	OR1/2	interdiffusion sur environ 200Å	
"	OR1	interdiffusion sur environ 200Å	

Tableau (III-1) : Résultats de la RBS sur les échantillons une bicouche.

### III.2. SPECTROMETRIE DE RECOL ELASTIQUE\*

#### III.2.1. DEPOTS MULTICOUCHE

Malgré les précautions prises pour travailler dans hydrogène, nous trouvons dans nos échantillons un pic d'hydrogène relativement important, aussi bien dans les dépôts sur verre que sur Si avant irradiation. Nous attribuons cet effet à la présence d'hydrogène lors du dépôt dans la machine de pulvérisation. Cet hydrogène provient de la surface du verre, riche en groupements OH. La préparation des échantillons sur Si se faisant en même temps que les dépôts sur verre, l'hydrogène de surface des verres peut facilement polluer la surface du Si. Ce phénomène n'est pas intervenu pour les échantillons étudiés par B. Ballot (voir chapitre III : CHOIX ET CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS) car ceux-ci

\* Par souci de lisibilité, les courbes figurant dans ce chapitre sont toutes décalées en ordonnée les unes par rapport aux autres.

ont été préparés seuls dans une machine de dépôt où il n'y avait aucune contamination possible par du verre.

### III.2.1.1. Substrat de verre

Les multicouches déposées sur verre présentent avant irradiation un pic d'hydrogène relativement large et intense. Il peut être dû à la contribution de :

- l'hydrogène de contamination à la surface du dépôt (autour du canal 310 de la figure III-2)
- l'hydrogène contenu dans le dépôt (entre les canaux 260 et 310 de la figure III-2)
- l'hydrogène se trouvant à l'interface verre-titane (autour du canal 260 de la figure III-2)

La forme de ce pic donne à penser que la contribution due à la présence d'hydrogène dans le verre domine complètement le pic du dépôt : comme il nous est impossible de décorréler différentes contributions de ce pic, nous n'avons pu déterminer quantitativement la teneur en hydrogène dans le dépôt.

La comparaison entre les pics avant et après irradiation montre la disparition du pic dû au substrat, accompagné d'une augmentation du bruit de fond avec l'irradiation. Nous observons de plus un pic d'hydrogène identique à celui de l'échantillon non irradié B2, aussi bien en largeur qu'en intensité. Ce pic devient très intense après irradiation sous la fluence OR1.

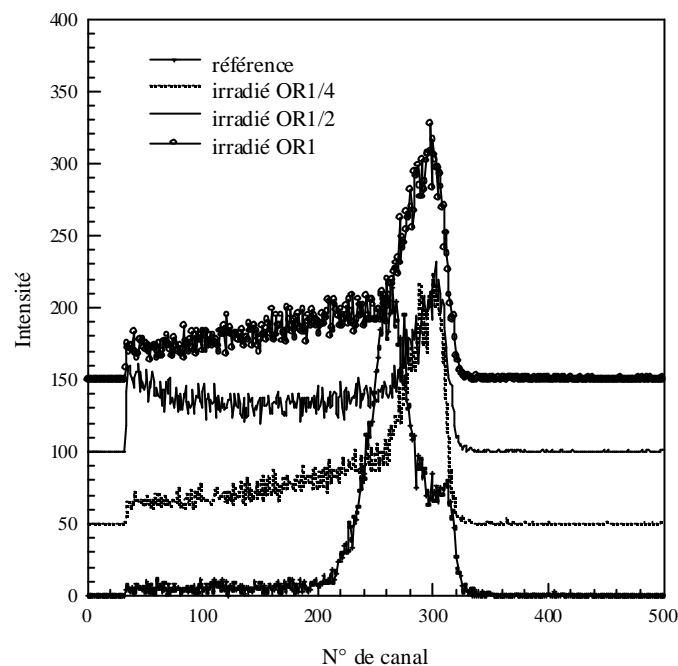


Figure (III-2) : Spectres ERDA des multicouches CILAS déposées sur verre avant et après irradiations

### III.2.1.2. Substrat de silicium

En ce qui concerne les multicouches déposées sur silicium, la présence d'hydrogène est montrée par deux pics : un pic intense de contamination de surface (canal 320 de la figure III-3), et un pic moins important correspondant à de l'hydrogène contenu dans le dépôt (canal 280 de la figure III-3).

Après irradiation, les pics d'hydrogène deviennent environ deux à trois fois plus intenses que celui de l'échantillon non irradié. La simulation des pics confirme que les échantillons irradiés présentent une forte teneur en hydrogène dans le dépôt (voir tableau III-2). Nous avons supposé, pour cette simulation, que tout l'hydrogène était contenu dans le titane et ce pour deux raisons :

- le titane est connu comme étant un excellent piège à hydrogène,

- les expériences de réflectivité de neutrons ne montrent aucune baisse importante du Nb du Ni, ce qui laisse à penser que les couches de Ni contiennent peu ou pas d'hydrogène

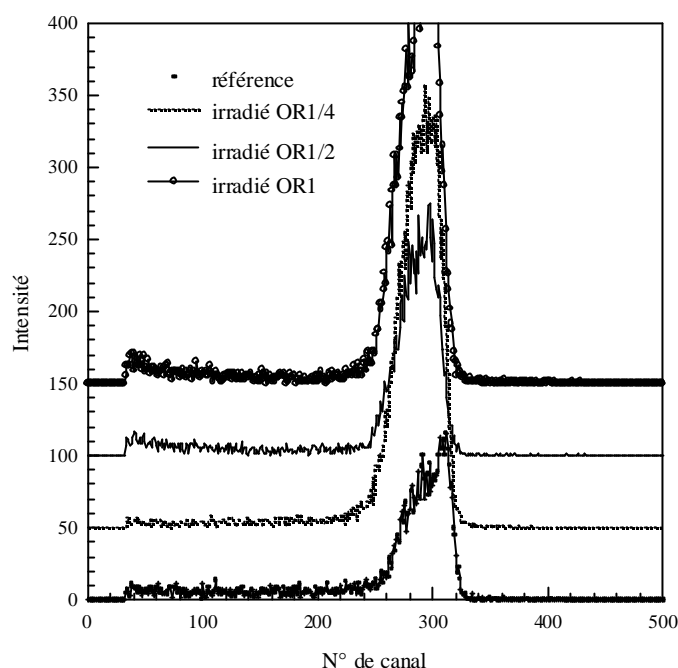


Figure (III-3) : Spectres ERDA des multicouches CILAS déposées sur Si avant et après irradiations

Echantillons	Traitement	Teneur en H dans le Ti uniquement (nb atomes H / nb atomes Ti)	Hydruure
10 bic. sur verre	aucun	<i>environ 15%</i>	$Ti_1H_{0,15}$
"	OR1/4	<i>environ 42%</i>	$Ti_1H_{0,43}$
"	OR1/2	<i>environ 24%</i>	$Ti_1H_{0,25}$
"	OR1	<i>environ 42%</i>	$Ti_1H_{0,43}$
10 bic. sur Si	aucun	<i>environ 24%</i>	$Ti_1H_{0,25}$
"	OR1/4	<i>environ 90%</i>	$Ti_1H_{0,87}$
"	OR1/2	<i>environ 41%</i>	$Ti_1H_{0,43}$
"	OR1	<i>environ 90%</i>	$Ti_1H_{0,87}$

Tableau (III-2) : Teneur en hydrogène dans le titane des multicouches.

### III.2.2. DEPOTS UNE BICOUCHE

Comme les multicouches déposées sur verre, les dépôts une bicouche déposés sur verre présentent un large pic d'hydrogène, plus intense en surface qu'en profondeur. Cette asymétrie montre que la teneur en hydrogène est plus importante dans le dépôt que dans le substrat.

#### III.2.2.1. Bicouche ( $2 \times 200 \text{ \AA}$ )

L'épaisseur trop faible des couches dans ces échantillons ne nous permet pas de déterminer précisément l'origine de l'hydrogène, à savoir le nickel ou de titane. Seuls les échantillons irradiés sous les fluences OR1/4 et OR1 ont été analysés par cette technique (figure III-4b). Nous voyons après irradiation que le pic dû au dépôt (autour du canal 320) est environ deux fois plus important que celui de l'échantillon non irradié, alors que le pic dû au substrat (autour du canal 260) diminue notablement.

### III.2.2.2. Bicouche ( $2 \times 500 \text{ \AA}$ )

L'épaisseur des couches est suffisante pour nous permettre de confirmer que l'hydrogène observé provient du titane et non du nickel. Nous constatons une différence de largeur de pic par rapport à l'échantillon non irradié, mais également une évolution importante de l'intensité du pic. En effet, le pic des échantillons irradiés est entre quatre et six fois plus élevé que celui de l'échantillon non irradié.

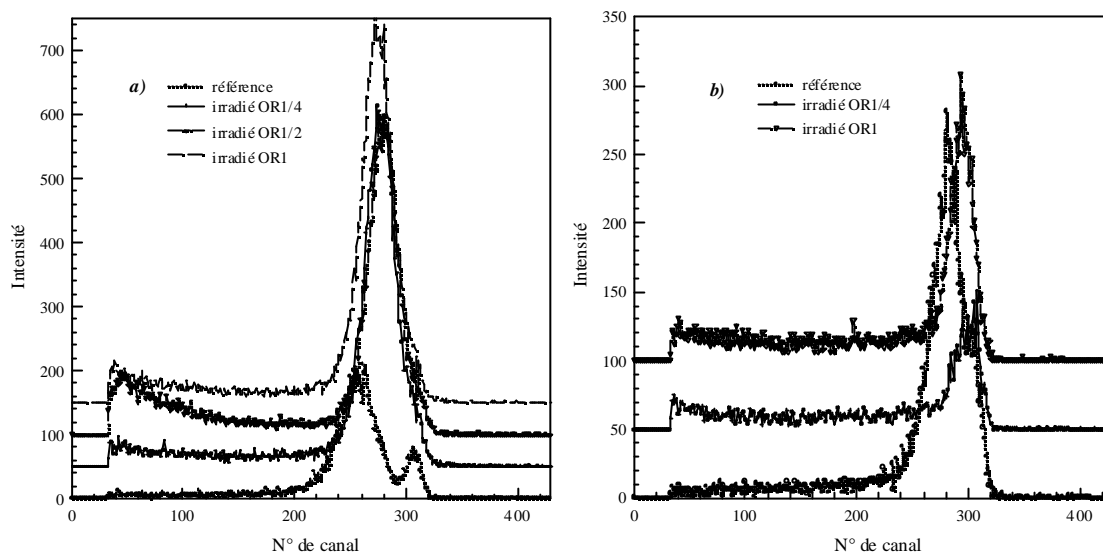


Figure (III-4) : Spectres ERDA avant et après irradiations des dépôts 1 bicouche a)  $2 \times 500 \text{ \AA}$  et b)  $2 \times 200 \text{ \AA}$

## IV. TABLEAU RECAPITULATIF DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS

## IV.1. DEPOTS MULTICOUCHES LOE

Echantillons			DX $\theta-2\theta$		DX contraintes		Réflectivité de Neutrons			ERDA
Référence	Dépôt, substrat	Traitement	Ni	Ti	$\sigma_{\text{Ni}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{Ti}}$ (MPa)	$\text{Nb}_{\text{sub}}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})$	$\text{Nb}_{\text{sub}}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/\text{d}_{\text{Ni}}(\text{\AA})$	$\text{Nb}_{\text{sub}}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/\text{d}_{\text{Ti}}(\text{\AA})$	Teneur en H(%)
sam210.1	10bic, verre	aucun	<i>cfc</i> (111)	<i>hcp</i> (002)	516±90	-2138±139	2.00	8.4 / 44	-2 / 61	teneur faible
sam209.2	"	OR1/2	<i>cfc</i> (111)	<i>cfc</i> (111)	1462±885	<b><i>p</i>=-0.042</b>	2.00	7.7 / 50	-4.2 / 64	environ 56% ( <i>TiH</i> <sub>1.4</sub> )
sam209.1	"	OR1	<i>cfc</i> (111)	<i>hcp</i> (002)	2309±790	-2009±250	2.00	8.5 / 44	-2.0 / 60	teneur faible

## IV.2. DEPOTS MULTICOUCHES CILAS

Echantillons			DX $\theta-2\theta$		DX contraintes		Réflectivité de Neutrons			ERDA
Référence	Dépôt, substrat	Traitement	Ni	Ti	$\sigma_{\text{Ni}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{Ti}}$ (MPa)	$\text{Nb}_{\text{sub}}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})$	$\text{Nb}_{\text{sub}}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/\text{d}_{\text{Ni}}(\text{\AA})$	$\text{Nb}_{\text{sub}}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/2/\text{d}_{\text{Ti}}(\text{\AA})$	Teneur en H(%)
300.1	10bic, verre	aucun	<i>cfc</i> (111)	<i>hcp</i> (002)	2208±1545 (4620±2749)	-2386±632 (-2305±621)	3.80	9.10 / 50.22	-2.00 / 42.78	teneur faible
303.1	"	OR1/4	<i>cfc</i> (111)	<i>cfc</i> (111)+(002)	1038±30	--	3.57 (1 couche de Ti disparue)	9.07 / 50.65	-3.00 / 44.35	environ 30% ( <i>Ti</i> <sub>0.7</sub> <i>H</i> <sub>0.3</sub> )
302.1	"	OR1/2	<i>cfc</i> (111)	<i>cfc</i> (111)+(200)	131±130	<b><i>p</i>=-0.0126</b>	3.8 (1 couche de Ti disparue)	7.80 / 49.60	-1.00 / 42.60	environ 20%
301.1	"	OR1	<i>cfc</i> (111)	<i>cfc</i> (111)+(200)	-331±506	--	3.6(1bic+8bic. Ni/Ti)	8.00 / 48	-1.00 / 45	environ 30% ( <i>Ti</i> <sub>0.7</sub> <i>H</i> <sub>0.3</sub> )
300.3	"	recuit 7 jours	<i>cfc</i> (111)	<i>hcp</i> (002)	911±1056	--	3.80	9.40 / 44	-1.70 / 47	--
"	"	recuit 14 jours	<i>cfc</i> (111)	<i>hcp</i> (002) <i>cfc</i> (111)	27731±912	--	4.00	9.40 / 44	-1.94 / 47	--
"	"	recuit 28 jours	<i>cfc</i> (111)		3106±405	--	4.37	10.5 / 41	-2.65 / 49	--
740.2	10bic, Si	aucun	<i>cfc</i> (111)	<i>hcp</i> (002)	2615±3387	-3574±432	2.00	9.50 / 53.58	-3.00 / 40.62	environ 20%
H2	"	OR1/4	<i>cfc</i> (111)	<i>cfc</i> (111)+(002)	1857±1431	<b><i>p</i>=-0.3427</b>	2.00	9.50 / 53.35	-4.50 / 43.65	environ 50% ( <i>Ti</i> <sub>0.53</sub> <i>H</i> <sub>0.47</sub> )
F2	"	OR1/2	<i>cfc</i> (111)	<i>hcp</i> (002)	2495±1628	1628±1373	2.00	9.50 / 52.08	-3.00 / 40.92	environ 30%
C2	"	OR1	<i>cfc</i> (111)	<i>hcp</i> (002) <i>cfc</i> (111)+(002)	-660±1252	<b><i>p</i>=0.0242</b>	2.00	8.50 / 54.15	-2.50 / 40.85	environ 50% ( <i>Ti</i> <sub>0.53</sub> <i>H</i> <sub>0.47</sub> )

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

D2	"	recuit 7 jours	<i>cfc (111)</i>	<i>hcp (002)</i>	3429±825	--	2.00	9.40 / 50	-1.94 / 42	--
"	"	recuit 14 jours	<i>cfc (111)</i>	<i>hcp (002)</i> <i>cfc(002)</i>	3662±936	-3142±0	2.00	9.23 / 50	-1.56 / 43	--
"	"	recuit 28 jours	<i>cfc (111)</i>	<i>hcp (002)</i>	3163±673	-906±2053	2.30	9.40 / 53	-2.25 / 38	--

IV.3. DEPOTS UNE BICOUCHE CILAS

Echantillons			DX $\theta-2\theta$		DX contraintes		Réflectivité de Neutrons			ERDA
Référence	Dépôt, substrat	Traitement	Ni	Ti	$\sigma_{Ni}$ (MPa)	$\sigma_{Ti}$ (MPa)	$Nb_{sub}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})$	$Nb_{sub}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/d_{Ni}(\text{\AA})$	$Nb_{sub}(10^{-6}\text{\AA}^{-2})/d_{Ti}(\text{\AA})$	Teneur en H(%)
290.1	2*500Å, verre	aucun	<i>cfc (111)</i>	<i>hcp (002)</i>	--	-1076±110	3.70	9.25 / 479	-1.92 / 460	
293.1	"	OR1/4	<i>cfc (111)+(002)</i>	--	718±83	--	--	--	--	présence de H après irradiation
292.1	"	OR1/2	<i>cfc (111)</i>	<i>cfc (111)</i>	3400±19472	--	3.70	7.80 / 470	-1.00 / 200	
291.1	"	OR1	<i>cfc (111)+(002)</i>	<i>cfc (111)</i>	--	--	--	--	--	
290.2	"	recuit 7 jours	<i>cfc (111)</i>	<i>hcp (002)</i>	--	-931±299	3.65	9.40 / 471	-1.94 / 453	--
"	"	recuit 14 jours	<i>cfc (111)+(002)</i>	<i>hcp (002)</i>	--	-759±786	3.20	9.60 / 480	-1.65 / 465	--
"	"	recuit 28 jours	<i>cfc (111)+(002)</i>	<i>hcp (002)</i>	--	-4881±469	3.40	9.31 / 491	-1.87 / 453	--
280.1	2*200Å, verre	aucun	<i>cfc (111)</i>	<i>hcp (002)</i>	--	-1525±36	3.70	9.22 / 190	-1.67 / 179	
283.1	"	OR1/4	<i>cfc (111)+(002)</i>	--	--	--	3.70	9.50 / 260	-1.00 / 210	interdiffusion après irradiation
282.1	"	OR1/2	<i>cfc (111)</i>	<i>cfc (111)</i>	--	--	3.70	9.00 / 230	0.00 / 230	
281.1	"	OR1	<i>cfc (111)</i>	--	--	--	--	--	--	
280.2	"	recuit 7 jours	<i>cfc (111)</i>	<i>hcp (002)</i>	--	--	4.50	9.72 / 192	-2.30 / 169	--
"	"	recuit 14 jours	<i>cfc (111)+(002)</i>	<i>hcp (002)</i>	--	--	--	--	--	--
"	"	recuit 28 jours	<i>cfc (111)+(002)</i>	<i>hcp (002)</i>	--	--	3.50	10.00 / 193	-2.10 / 163	--



BIBLIOGRAPHIE.

<sup>1</sup> A. F. Jankowski, M. A. Wall, J. Mater. Res., **9**, No. 1, January 1994, p. 31-38

<sup>2</sup> O. Elsehans, P. Böni, H. P. Friedli, H. Grimmer, P. Buffat, K. Leifer, J. Söchtig, I. S. Anderson, Thin Solid Films, **246**, 1994, p. 110-119

<sup>3</sup> R. Leguay, A. Dunlop, F. Dunstetter, N. Lorenzelli, A. Braslau, F. Bridou, J. Corno, B. Pardo, J. Chevallier, C. Colliex, A. Menelle, J. L. Rouvière, L. Thomé, Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B, **122**, 1997, p.481-502

## ***CHAPITRE V.***

### ***DISCUSSION ET CONCLUSION***

<b>I. CHANGEMENTS STRUCTURAUX.....</b>	<b>117</b>
I.1. Le nickel.....	117
I.2. Le titane.....	117
<b>II. MODIFICATIONS DU PROFIL DE CONCENTRATION.....</b>	<b>118</b>
II.1. Absorption d'hydrogène .....	118
II.2. Interdiffusion entre les couches .....	119
<b>III. EVOLUTION DES PROPRIETES OPTIQUES.....</b>	<b>119</b>
<b>IV. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES.....</b>	<b>120</b>
<b>V. CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>121</b>
<b>VI. PERSPECTIVES.....</b>	<b>122</b>

## DISCUSSION ET CONCLUSION

Les expériences que nous avons réalisées nous ont permis de caractériser l'évolution sous irradiation de multicouches utilisées en optique neutronique. Les conditions d'irradiation ainsi que les échantillons choisis nous permettent de prévoir l'évolution des différents systèmes en fonction de leur position par rapport au coeur du réacteur.

### I. CHANGEMENTS STRUCTURAUX

#### *I.1. LE NICKEL*

Peu de changements structuraux ont été observés sous irradiation ou recuit dans les couches de nickel.

Toutefois, nous avons observé par EXAFS un désordre croissant à courte distance dans le nickel alors qu'une certaine recristallisation avait été notée en diffraction de rayons X. Cette différence est due au fait que la diffraction X sonde l'ordre à moyenne et longue distance alors que l'EXAFS sonde l'ordre à courte distance, c'est-à-dire le voisinage proche. Celui-ci peut être perturbé sur les atomes premiers voisins mais la diffraction X verra à longue distance un ordre cristallin car il subsiste toujours un réseau moyen.

D'après les résultats et les simulations d'EXAFS, nous avons aussi constaté que moins les dépôts étaient épais, plus les spectres au seuil du Ni de ces dépôts étaient perturbés. Il apparaît notamment que le nombre d'atomes premiers voisins d'atomes de nickel augmente sensiblement après irradiation dans les dépôts de une bicouche ( $2 \times 200 \text{ \AA}$ ) alors qu'on voit très peu de changement dans les dépôts multicouches. Nous interprétons ces mesures de la manière suivante : des impuretés initialement présentes dans le verre migrent, sous irradiation, dans le dépôt et se mettent en interstitiels dans le réseau de nickel. Ce phénomène n'est pas visible dans les multicouches car les expériences d'EXAFS telles que nous les avons utilisées, ne permettent d'analyser que les couches proches de la surface. En effet, bien que les rayons X pénètrent dans tout le dépôt, on ne détecte que les électrons réémis, les longueurs de parcours de ces électrons n'étant que de quelques centaines d'angströms. La détection n'est donc bonne que sur les cent à cinq cents premiers angströms proche de la surface libre. Ceci montre que les couches de nickel les plus perturbées se trouvent près du substrat, c'est-à-dire en profondeur.

#### *I.2. LE TITANE*

Dans les couches de Ti sous irradiation, un changement de phase total ou partiel d'un Ti hcp vers un Ti cfc de texture (111) et de paramètre de maille  $4,32 \text{ \AA}$  a été mis en évidence.

Sur les anciens échantillons multicouches LOE irradiées, nous trouvons en diffraction X une distance interréticulaire de  $2,59 \text{ \AA}$  correspondant à un angle de diffraction de  $34,60^\circ$ . Nous en déduisons qu'une phase cfc du Ti de paramètre de maille  $a=4,38 \text{ \AA}$  et de distance entre premiers voisins de  $3,10 \text{ \AA}$  s'était formée. Cette conclusion avait été confirmée par microscopie électronique.

Sur nos nouveaux échantillons CILAS irradiés, nous observons en diffraction de rayons X un pic similaire à environ  $35^\circ$ . Ceci correspond à une distance interréticulaire de  $2,56\text{\AA}$ . Nous l'attribuons également à la formation d'une phase cfc du titane.

Ce changement de phase a été confirmé par les mesures d'EXAFS effectuées sur les différents échantillons. La simulation des spectres des échantillons irradiés a nécessité l'introduction d'une distance plus importante de  $3,15\text{\AA}$  caractéristique d'une structure cfc. Grâce aux mesures effectuées sur les échantillons de une bicouche  $2*200\text{\AA}$  et  $2*500\text{\AA}$ , nous avons pu montrer que cette transformation affectait principalement les couches de Ti proches du substrat. Nous pouvons penser qu'il y a eu, sous irradiation, diffusion d'atomes du substrat dans les couches. Or, le titane est connu pour former des phases cfc avec de nombreux petits atomes (O, N, C, H).

## II. MODIFICATIONS DU PROFIL DE CONCENTRATION

### II.1. ABSORPTION D'HYDROGENE

La transformation de phase sous irradiation du Ti hcp au Ti cfc s'accompagne de l'absorption d'hydrogène par les couches de titane. La présence d'hydrogène a été détectée dans la plupart des échantillons par ERDA. Nous n'avons cependant pas pu obtenir une analyse quantitative précise de la teneur en hydrogène dans chacun des dépôts en raison des épaisseurs trop faibles de nos couches, à la limite de la résolution de l'ERDA. Toutefois, une analyse qualitative nous a permis d'évaluer les pourcentages d'hydrogène compris entre 20% et 90% suivant les fluences d'irradiation.

L'hydrogène a une longueur de diffusion  $b$  négative du même ordre de grandeur que celle du titane ( $-0,37.10^{-12}\text{cm}$  pour H, et  $-0,34.10^{-12}\text{cm}$  pour Ti). Si les atomes d'hydrogène se mettent en interstitiels dans les couches de titane, l'augmentation de la densité atomique  $N$  dans ces couches doit entraîner une baisse du  $Nb$  en réflectivité de neutrons. Or, ceci n'est que partiellement vrai pour deux raisons :

- nous avons constaté, en réflectivité de neutrons, que l'absorption d'hydrogène s'accompagnait d'un gonflement des couches de titane : leur épaisseur varie alors de  $40\text{\AA}$  à  $45\text{\AA}$  selon la fluence d'irradiation et le substrat. Ce gonflement limite l'augmentation de la densité atomique dans les couches de titane : ce phénomène est particulièrement visible dans les dix bicouches déposées sur Si et irradiées au taux OR1/4 où, une concentration d'hydrogène de 90% n'entraîne qu'une augmentation de 50% de la valeur absolue du  $Nb$

- une augmentation des rugosités interfaciales survient après irradiation : elles passent de  $40\text{\AA}$  à plus de  $100\text{\AA}$  dans les échantillons déposés sur verre. Cette rugosité, mesurée par réflectivité de neutrons, correspond à une interdiffusion entre le nickel et le titane. La migration des atomes de nickel, de longueur de diffusion positive, vient ainsi compenser l'absorption des atomes d'hydrogène, de longueur de diffusion négative. Ceci est particulièrement vrai pour les dix bicouches déposées sur verre et irradiées au taux OR1 où, malgré une concentration en hydrogène de 43%, nous observons un  $Nb$  du titane de seulement  $-10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ . En revanche, des rugosités de plus de  $100\text{\AA}$  sont observées sur cet échantillon.

L'origine de cet hydrogène reste à déterminer. Nous supposons qu'il est issu du verre. L'ensemble des processus de fabrication et d'irradiation ayant été fait simultanément pour les échantillons sur verre et sur Si, nous pouvons penser que l'hydrogène des échantillons sur verre est venu polluer les échantillons sur Si.

## **II.2. INTERDIFFUSION ENTRE LES COUCHES**

Les expériences de RBS ont montré dans les dépôts de une bicouche une interdiffusion entre les couches sur une distance d'environ 200Å après irradiation. Des rugosités de l'ordre de 200Å ont également été mesurées par réflectivité de neutrons sur les bicouches. Ceci signifie que nous observons un profil de concentration sur toute l'épaisseur de la bicouche de 200Å après irradiation. Toutefois, dans les multicouches, la réflectivité de neutrons a mis en évidence des rugosités plus faibles (au maximum rugosité moyenne de 150Å). Ces rugosités sont une moyenne sur toutes les interfaces de l'empilement. Cette différence de comportement entre les bicouches et les multicouches confirment une fois encore que l'endommagement n'est pas constant sur toute l'épaisseur de la multicouche.

Les rugosités mesurées par réflectivité de neutrons sur tous les échantillons recuits varient peu (entre 30Å et 60Å, sauf pour la bicouche 2\*500Å). Ceci montre que l'interdiffusion importante observée au cours des irradiations n'est pas d'origine thermique.

La comparaison de l'augmentation importante des rugosités mesurées après irradiation sur les dépôts sur verre (de 50Å à plus de 100Å), avec la faible augmentation observée sur les dépôts sur Si (de 30Å à 40Å) montre que l'essentiel des endommagements sous irradiation provient des cascades de déplacements atomiques créés dans le dépôt par les particules  $\alpha$  résultant de la capture des neutrons par les atomes de bore contenus dans le substrat de verre.

Comme prévu dans le chapitre I (EFFETS D'IRRADIATION), les produits des transmutations nucléaires ayant lieu dans le film même produisent peu d'effets.

De plus, les expériences de réflectivité de neutrons ont montré dans les multicouches déposées sur verre, la disparition de la première couche de titane accrochée au substrat, voire même de la première bicouche. La couche manquante est alors remplacée par une couche d'oxydation d'épaisseur équivalente.

Nous traitons par la suite de l'influence de ces changements sur les tenues optique et mécanique des multicouches.

## **III. EVOLUTION DES PROPRIETES OPTIQUES**

Nous rappelons que l'un des buts principaux de cette étude était de déterminer l'évolution de la réflectivité après irradiation aux neutrons des supermiroirs. En effet, il est important pour l'utilisation des supermiroirs que la réflectivité ne diminue pas sous irradiation.

Les expériences de réflectivité de neutrons ont montré une baisse de la réflectivité sous irradiation. Nous avons tracé sur la figure (III-1) l'intensité du premier pic de Bragg en fonction de la durée du traitement (irradiation et recuit). Ceci est représentatif de l'évolution de l'intensité réfléchie par les supermiroirs : en effet, ce pic qui est utilisé pour fabriquer l'extension du plateau de réflexion totale. Cette figure montre principalement trois effets :

- sous recuit, tous les échantillons présentent le même effet : une légère baisse de la réflectivité
- une diminution importante de la réflectivité dans les échantillons déposés sur verre au taux d'irradiation maximum
- à faible taux d'irradiation, les échantillons sur Si présentent une augmentation de la réflectivité correspondant au changement de phase du Ti, accompagné d'une densification de la couche de 10%

Si nous supposons que les effets observés sur les échantillons irradiés sont la somme des effets observés sur les échantillons recuits et des effets dus à l'irradiation seule, on peut "retrancher" de la figure (III-1a) les effets observés sur la figure (III-1b). Dans ce cas, nous relevons deux points :

- sur les échantillons déposés sur Si, nous remarquons une forte augmentation de la réflectivité autour de dix jours d'irradiation, suivi d'un retour à la réflectivité initiale
- sur les échantillons déposés sur verre, nous voyons en revanche une décroissance continue de la réflectivité. Ce type de substrat sera donc à proscrire pour les supermiroirs soumis à forte irradiation.

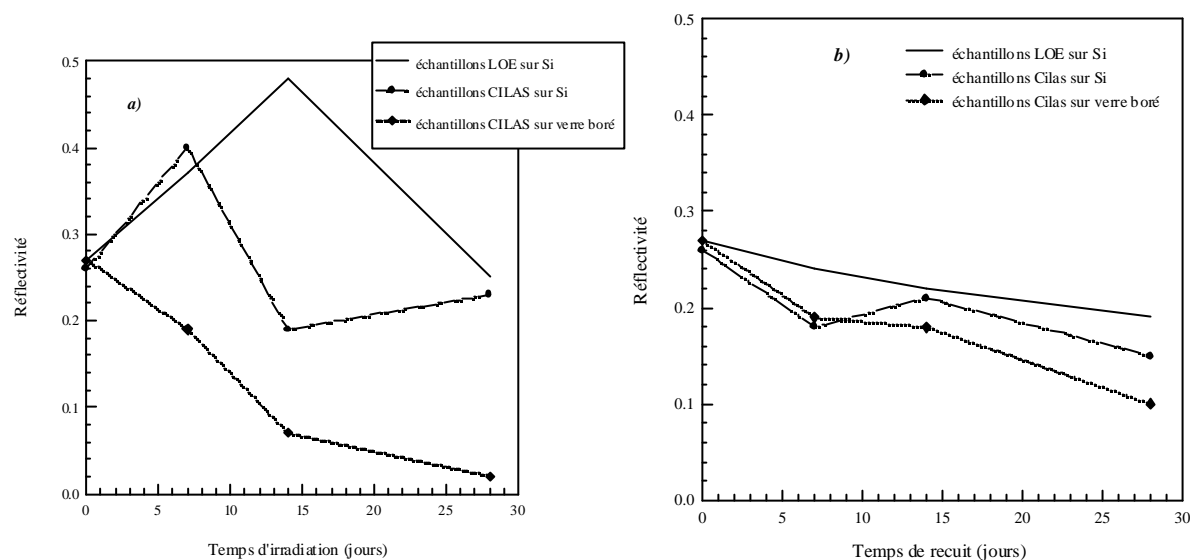


Figure (III-1) : Evolution de l'intensité du premier pic de Bragg en fonction du temps a) d'irradiation et b) de recuit).

#### IV. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES

Le changement de phase décrit précédemment est très important. Ceci peut engendrer la présence de contraintes suffisamment fortes pour entraîner le décollement du dépôt. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à un aspect plus mécanique de cette étude.

Malgré des barres d'erreur importantes, nous avons pu obtenir la contrainte moyenne dans les couches de nickel pour les différents échantillons (élaborés par le LOE et la CILAS). La figure (IV-1) nous rappelle l'évolution de cette contrainte en fonction du temps de traitement et selon les différentes conditions d'élaboration des échantillons.

Nous constatons que la contrainte augmente dans les multicouches sur Si déposées au LOE alors qu'elle tend à diminuer légèrement dans les échantillons similaires élaborées par la CILAS. Cette diminution apparaît plus nettement dans les multicouches déposées sur verre. La différence de comportement que nous notons est principalement due aux différences de conditions de dépôts. En effet, les dépôts CILAS sont élaborés à plus grande vitesse de pulvérisation que les dépôts LOE. Ceci entraîne une plus faible densité des couches et également des couches de Ni plus désordonnées dans les échantillons CILAS. Une fois soumises à l'irradiation aux neutrons, les couches les moins denses se réarrangent plus facilement, ce qui explique la relaxation des contraintes observée dans les dépôts de la CILAS. En revanche, les contraintes varient peu en fonction du temps de recuit subi, et ce quelque soit le type de dépôt.

Nous en déduisons donc que :

- l'évolution des contraintes dépend des conditions de dépôts, et plus particulièrement de la vitesse de pulvérisation lors du dépôt des multicouches,
- la relaxation des contraintes dans le Ni observée dans les échantillons CILAS après irradiation est à attribuer aux dégâts d'irradiation et non aux effets de recuit.

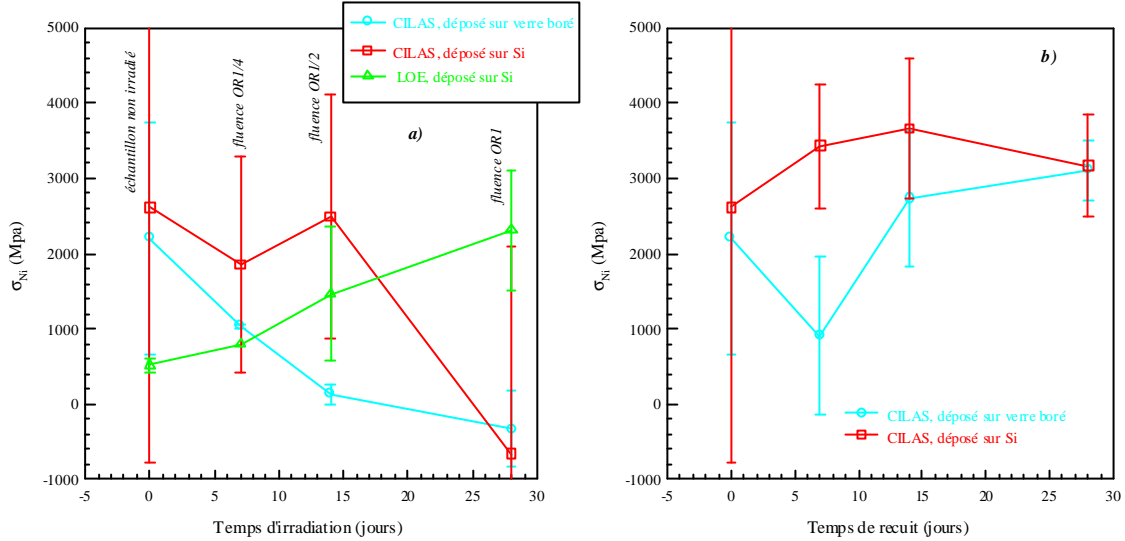


Figure (IV-1) : Evolution des contraintes dans le Ni dans a) les échantillons irradiés LOE et CILAS et b) les échantillons recuits CILAS.

## V. CONCLUSION GENERALE

L'étude que nous avons menée a porté sur le vieillissement des supermiroirs sous irradiation aux neutrons. Nous avons irradié nos échantillons aux neutrons thermiques sous des fluences de  $3.10^{19}$ ,  $6.10^{19}$  et  $1,2.10^{20} \text{ n.cm}^{-2}$ . Ces fluences correspondent à plusieurs dizaines d'années d'exposition sous le flux de  $10^{10} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  auquel sont actuellement soumis les guides de neutrons à Orphée.

La caractérisation structurale des systèmes a mis en évidence l'évolution de la microstructure du nickel et du titane, indépendamment de la nature du substrat. L'irradiation a en effet provoqué la migration d'impuretés du substrat de verre vers le film, ce qui induit une désordre parfois important dans les couches. Le nickel conserve sa phase cristalline cubique à faces centrées mais la spectroscopie d'absorption de rayons X montre que des atomes légers tels que l'oxygène ou le carbone se sont placés en interstitiels dans le réseau du nickel. En revanche, diverses expériences mettent en évidence le changement de phase de couches de titane devenues cubique à faces centrées avec une texture d'axe [111] après irradiation. Cette transformation de phase a été attribuée à la formation d'un composé TiH avec une teneur en hydrogène parfois proche de 50%.

Comme prévu d'après les calculs d'ordre de grandeurs de dpa, l'endommagement est beaucoup plus important dans les multicouches déposées sur verre que dans celles déposées sur Si. Nous avons observé en réflectivité de neutrons un mélange total de la première bicouche déposée sur verre boré. Les expériences de RBS et EXAFS ont confirmé cette observation en montrant que plus la couche était proche du substrat de verre, plus elle était perturbée. De plus, les impuretés provenant du substrat de verre entraînent des cascades de déplacements qui ont abouti à un mélange des différentes bicouches. Cette interdiffusion induit, dans les multicouches déposées sur verre boré,



une augmentation des rugosités de 400Å à environ 100Å, une diminution du contraste entre les densités de longueur de diffusion ( $D_{nb}$  passe de  $12,5 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$  à  $9 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ ) et donc une baisse de la réflectivité. L'évolution de la réflectivité est en revanche minime dans les multicouches déposées sur Si. Cette constatation nous amène donc à imposer une limite d'utilisation des substrats de verre boré à une fluence de OR1/4. Cette fluence correspond à plusieurs dizaines d'années d'utilisation en début de guides à Orphée et entraîne une perte de réflectivité d'environ 25%. Les résultats obtenus sur les films déposés sur Si ne nous permettent pas, en revanche, de fixer une limite d'utilisation pour ce type de dépôt.

Malgré les changements structuraux observés dans les échantillons irradiés, nous avons mesuré une relaxation de la contrainte moyenne dans les couches de nickel des dépôts de la CILAS. En revanche, nous avons constaté dans les échantillons LOE préparés antérieurement une augmentation de la contrainte avec l'irradiation. La comparaison des résultats obtenus sur ces deux séries de dépôts nous montrent que l'évolution de la contrainte est liée à l'énergie des particules incidentes lors du dépôt : les dépôts élaborés à plus forte énergie de pulvérisation voient leur contrainte diminuer sous irradiation, ce qui laisse supposer que ces couches se stabilisent, en tout cas jusqu'à la fluence maximale étudiée OR1. En revanche, la variation de la contrainte dans les échantillons recuits est minime par rapport à celle déterminée dans les échantillons de référence. Ceci nous montre que l'évolution de la contrainte est due aux dégâts d'irradiation et non à la température.

Comme nous l'avons souligné précédemment, les changements que nous venons de décrire ont été relevés pour des fluences d'irradiation relativement élevées. Dans les guides réels actuels, dans les parties extérieures aux bouchons, l'évolution de ces différentes caractéristiques est moins importante car les fluences auxquelles sont soumises ces guides sont beaucoup plus faibles. Les irradiations à des doses importantes nous permettent de prévoir le comportement des parties de guides placées juste à la sortie du coeur du réacteur (c'est-à-dire avant les bouchons), et donc soumises rapidement à de fortes fluences. Si nous étendons les résultats de notre étude aux systèmes réels, nous déduisons que l'utilisation des multicouches est limitée à des fluences inférieures à  $3,5 \cdot 10^{19} \text{n.cm}^2$  si le supermiroir est déposé sur du verre boré. Lorsque le substrat est non boré, alors notre étude montre que la limite d'utilisation des multicouches est supérieure à  $1,2 \cdot 10^{20} \text{n.cm}^2$ . Cependant, la tenue du substrat constitue une deuxième limitation à l'utilisation d'un guide ; il est notamment connu que le verre boré se fragilise sous irradiation par formation de bulles d'hélium, et que sa limite d'utilisation se situe autour de  $1,6 \cdot 10^{18} \text{n.cm}^2$ . Ces chiffres nous permettent de conclure que la multicouche se détériorera, sous irradiation, après le substrat de verre boré. En revanche, ses qualités de réflectivité devraient être conservées si elle est déposée sur un substrat non boré.

## VI. PERSPECTIVES

Bien que la stabilité des supermiroirs pour leur utilisation dans les parties éloignées de la source ait été démontrée au cours de ce travail, des travaux importants restent à faire pour l'amélioration et la tenue parties en pile des futurs guides de neutrons.

Nous devons en premier lieu déterminer de manière plus précise l'épaisseur et la composition de la couche d'interdiffusion entre les deux matériaux. A cet effet, des expériences de microscopie électronique en transmission haute résolution (modes image et diffraction) doivent être effectuées sur nos échantillons. Ceci permettrait de valider les hypothèses de mélange des couches proches du substrat.

Nous avons, au cours de cette étude, déterminé la contrainte moyenne dans les couches de nickel, ainsi que son évolution sous irradiation. Il reste cependant à relier de manière fiable cette contrainte à la limite de rupture du substrat afin d'obtenir un seuil de décollement de la multicouche.

La suite logique de ce travail est d'irradier non plus des empilements modèles, mais de vrais supermiroirs déposés sur des substrats réellement utilisés dans les guides de neutrons, en verre flotté et boré. Afin de limiter les problèmes d'activation des matériaux, nous devons envisager d'effectuer également dans des irradiateurs spécifiques, des irradiations par des  $\gamma$  et des  $\alpha$ .

La présence d'hydrogène dans les échantillons élaborés par la CILAS dans la machine de dépôt des guides de neutrons suggère la présence d'hydrogène dans les guides dès leur fabrication. L'origine de cet hydrogène reste à déterminer. Dans l'immédiat, elle semble liée à l'utilisation du verre comme substrat. Nous pouvons cependant envisager, dans le futur, d'élaborer des multicouches en introduisant directement l'hydrogène dans les couches de titane. Cela permettrait d'une part d'augmenter le contraste d'indices entre les deux matériaux, et donc d'améliorer les propriétés optiques du système, et d'autre part d'assurer une structure cfc stable avant et pendant l'irradiation. En revanche, des précautions devront être prises lors du dépôt afin de ne pas saturer les couches de titane et éviter la diffusion de l'hydrogène dans les couches de nickel. Une étude des propriétés mécaniques de ce type de multicouches devra également être mise en oeuvre.

Compte tenu des problèmes d'activation du verre boré, un dernier point intéressant serait de travailler sur la recherche d'un substrat non boré présentant de bonnes qualités optiques, mécaniques et thermiques. Nous envisageons éventuellement la possibilité d'utiliser un substrat métallique qui, du fait de sa bonne conductibilité, évacuerait mieux la chaleur que le verre, isolant, et dont la tenue sous irradiation est mieux connue.



## ***ANNEXES***

<b>I. RAIES DE DIFFRACTION DES DIFFERENTS MATERIAUX .....</b>	<b>126</b>
I.1. Nickel.....	126
I.2. Titane .....	126
I.2.1. Cubique à faces centrées.....	126
I.2.2. Hexagonal compact.....	127
<b>II. CALCUL DES CONTRAINTES.....</b>	<b>127</b>
II.1. Feuille de calcul de la contrainte dans le titane .....	127
II.2. Feuille de calcul de la contrainte dans le nickel.....	128

## ANNEXES

### I. RAIES DE DIFFRACTION DES DIFFERENTS MATERIAUX

Les angles de Bragg donnés dans les tableaux ci-dessous sont calculés pour une anticathode de Cu ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ). Les raies en italique correspondent aux pics que nous n'avons pu acquérir car ils sont trop proches les uns des autres d'un matériau à l'autre.

#### I.1. NICKEL

Phase : cubique à faces centrées

Paramètre de maille :  $a_{Ni}=3.52536\text{\AA}$

					Axe de texture =[111]		
h	k	l	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$ (°)	$\psi$ (°)	$\Psi$ (°)	$\Psi$ (°)
1	1	1	2,0343	44,50	0	70,53	--
2	0	0	1,7618	51,85	54,74	--	--
2	2	0	1,2458	76,39	35,26	--	--
3	1	1	1,0624	92,95	29,50	58,50	79,98
2	2	2	1,0172	98,45	0	70,53	--
4	0	0	0,8809	121,96	54,74	--	--
3	3	1	0,8084	144,70	22,00	48,53	82,39
4	2	0	0,7879	155,74	39,23	75,04	--

#### I.2. TITANE

I.2.1. CUBIQUE A FACES CENTREES

Paramètre de maille :  $a_{Ti}=4,58\text{\AA}$

					Axe de texture =[111]			Axe de texture =[001]	
h	k	l	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$ (°)	$\psi$ (°)	$\Psi$ (°)	$\Psi$ (°)	$\Psi$ (°)	$\Psi$ (°)
1	1	1	2,6454	33,84	0	70,53	--	54,74	--
2	0	0	2,2910	39,28	54,74	--	--	0	90
2	2	0	1,6200	56,76	35,26	--	--	45	90
3	1	1	1,3815	67,75	29,50	58,50	79,98	25,24	72,45
2	2	2	1,3227	71,20	39,23	75,04	--	35,26	--

## I.2.2. HEXAGONAL COMPACT

Paramètre de maille :  $a_{Ti}=2,95\text{\AA}$ ,  $c_{Ti}=4,686\text{\AA}$

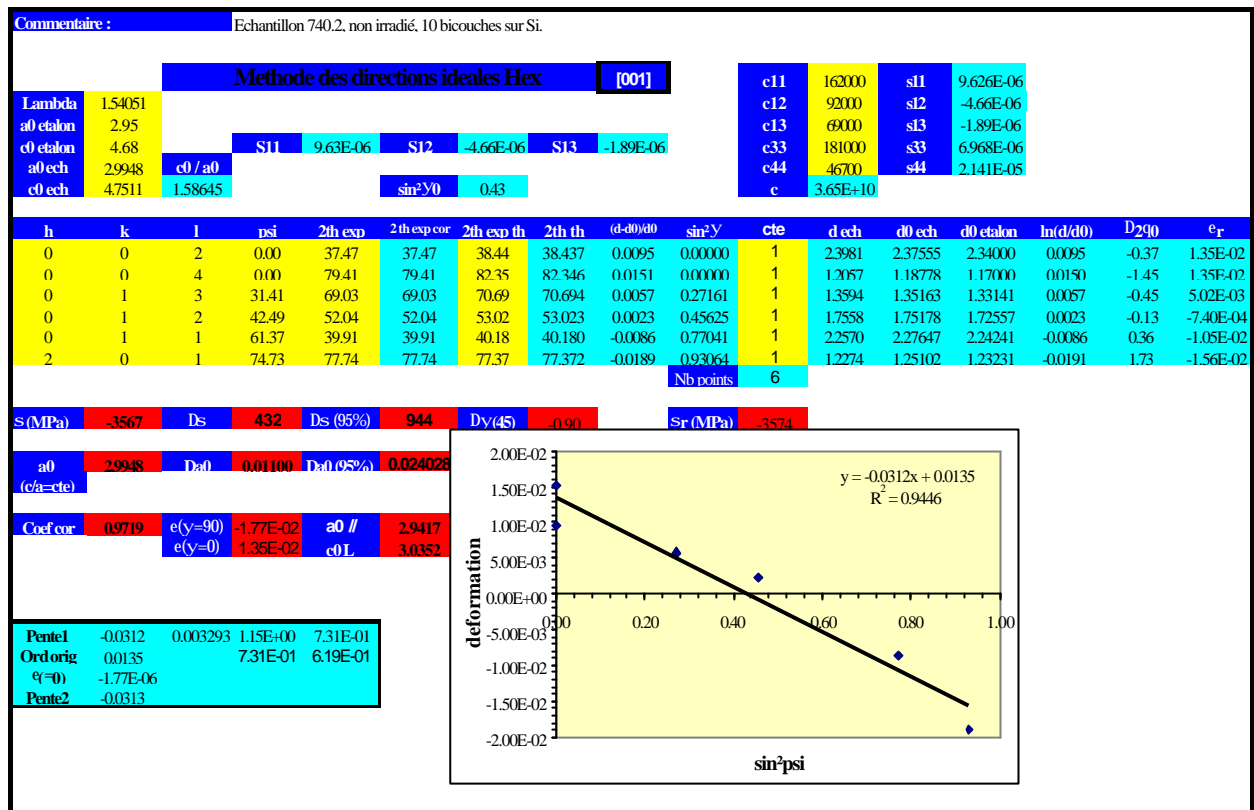
					Axe de texture =[002]
h	k	l	$d_{hkl} (\text{\AA})$	$2\theta (^{\circ})$	$\psi (^{\circ})$
1	0	0	2,5548	35,09	90
0	0	2	2,3430	38,39	0
1	0	1	2,2431	40,17	61,37
1	0	2	1,7268	52,96	42,49
1	1	0	1,4750	62,96	90
1	0	3	1,3326	70,62	31,41
2	0	0	2,2774	74,17	90
1	1	2	1,2485	76,21	57,77
2	0	1	1,2324	77,37	74,73
0	0	4	1,1715	82,22	0
2	0	2	1,1215	86,76	61,37
1	0	4	1,0649	92,67	24,61
2	0	3	0,9889	102,34	50,69
2	1	0	0,9656	105,83	90
2	1	1	0,9457	109,07	78,34
1	1	4	0,9174	114,21	38,42
2	1	2	0,8928	119,27	67,57
1	0	5	0,8799	122,20	20,14
2	0	4	0,8640	126,30	42,49
3	0	0	0,8516	129,52	90
2	1	3	0,8213	139,40	58,24
3	01	2	0,8004	148,49	70

## II. CALCUL DES CONTRAINTES

### II.1. FEUILLE DE CALCUL DE LA CONTRAINTE DANS LE TITANE

Constantes élastiques du titane hexagonal compact :

$C_{11}$	162 600 MPa	$S_{11}$	$9,63 \cdot 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$
$C_{12}$	92 000 MPa	$S_{12}$	$-4,70 \cdot 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$
$C_{13}$	63 000 MPa	$S_{13}$	$-1,90 \cdot 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$
$C_{33}$	181 000 MPa	$S_{33}$	$6,97 \cdot 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$
$C_{44}$	46 700 MPa	$S_{44}$	$214 \cdot 10^{-5} \text{MPa}^{-1}$
$C_{66}$	35 000 MPa	$S_{66}$	$7 \cdot 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$



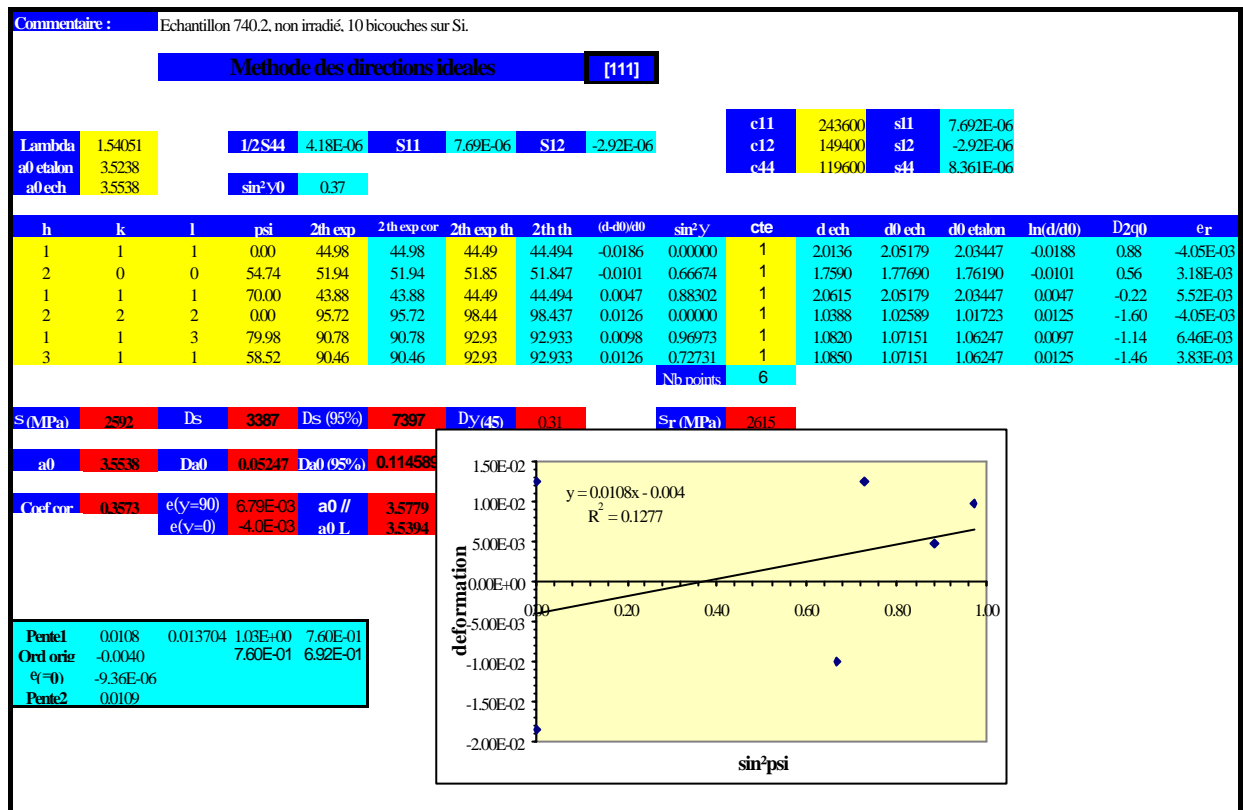
Calcul de la contrainte du titane dans le dépôt multicouche sur Si, non irradié

## II.2. FEUILLE DE CALCUL DE LA CONTRAINTE DANS LE NICKEL

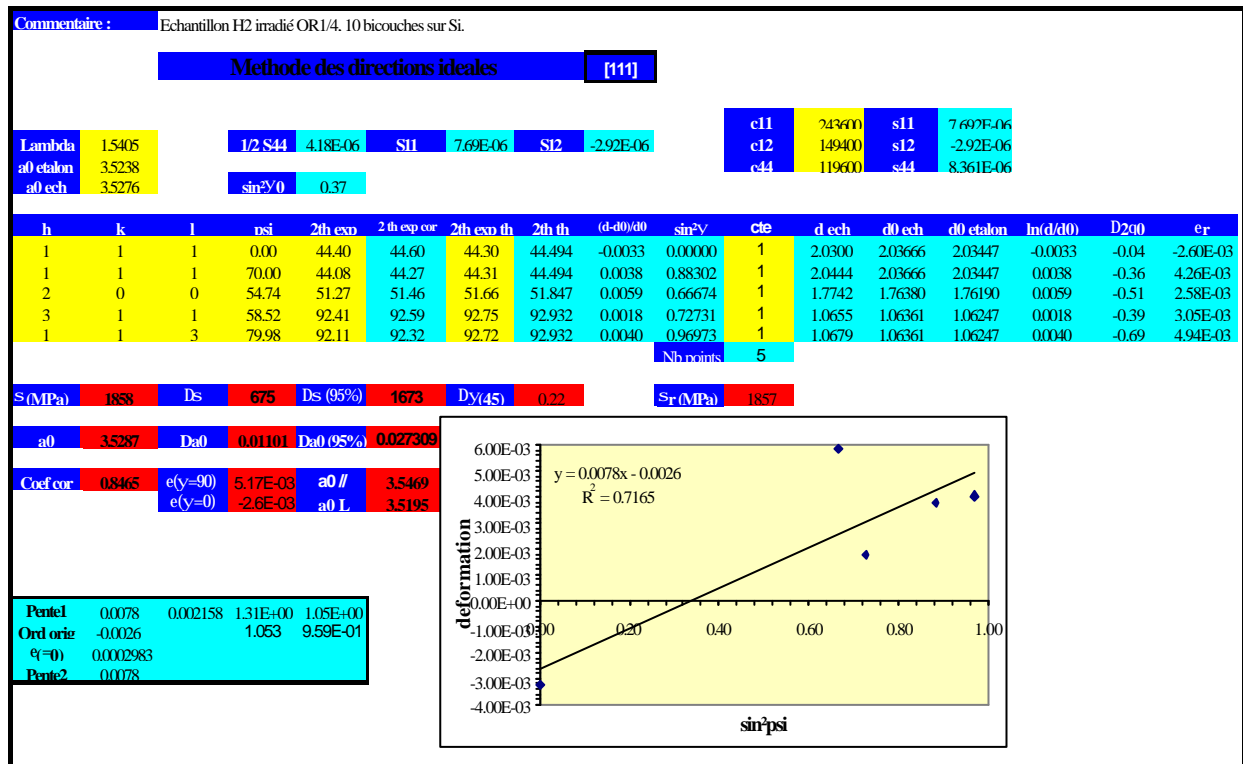
Constantes élastiques du nickel cubique à faces centrées :

$C_{11}$	243 600 MPa	$S_{11}$	$7,69.10^{-6} \text{MPa}^{-1}$
$C_{12}$	149 400 MPa	$S_{12}$	$-2,90.10^{-6} \text{MPa}^{-1}$
$C_{44}$	119 600 MPa	$S_{44}$	$8,36.10^{-6} \text{MPa}^{-1}$





Calcul de la contrainte du nickel dans le dépôt multicouche sur Si, non irradié



Calcul de la contrainte du nickel dans le dépôt multicouche sur Si, après irradiation OR1/4

## ***ABSTRACT***

The aim of this work is to study the aging of  $\text{NiC}_x/\text{Ti}$  supermirror multilayers used in neutron guides under thermal neutron irradiation. These multilayers allow an increase of the apparent critical angle of total reflection by creating constructive interferences. Neutrons fluxes are thus increased in neutron guides made with a supermirror coating.

Thin films of one and ten bilayers have been deposited on a silicon and a borosilicate glass substrate. We have then studied the evolution of their optical, structural and mechanical properties after irradiation and annealing.

After irradiation, a decrease in neutron reflectivity has been observed, due to the interdiffusion of both materials : this phenomenon was particularly important in the coatings deposited on a glass substrate.

X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy have shown that the structural evolutions of both nickel and titanium do not depend on the substrate. Nickel layers remain face-centered cubic after treatment, whereas the initially hexagonal closed-packed titanium becomes face-centered cubic with a texture in the [111] direction. This phase transformation has been attributed to the formation of a  $\text{TiH}$  compound containing as much as 50% hydrogen.

Despite these structural changes, stress relaxation has occurred after irradiation in our layers. On the contrary, the mean stress that we have determined in previous samples, elaborated in another laboratory, has increased after irradiation. Comparison of both results shows that stress evolution is linked to the deposition conditions. As stress remains almost unchanged after annealing, we may conclude that only irradiation defects, and not heating, lead to stress evolution.

Our samples being very similar to real neutron guides, we can extend the results we have obtained in this work to real supermirrors.

**Key-words :** nickel

titanium

neutron guides

supermirrors

neutron irradiation

neutron reflectivity

stress determination by X-ray diffraction

## ***RESUME***

Ce travail porte sur le vieillissement sous irradiation aux neutrons thermiques de multicouches supermiroirs  $\text{NiC}_x/\text{Ti}$  pour guides de neutrons. Ces multicouches permettent d'augmenter artificiellement la valeur de l'angle critique apparent de réflexion totale, et donc la transmission des guides, en créant des interférences constructives.

Nous avons élaboré des dépôts de une et dix bicouches sur des substrats de verre boré et de silicium, puis avons étudié l'évolution de leurs propriétés optique, structurale et mécanique après irradiations et recuits.

Après irradiation, nous constatons par réflectivité de neutrons une baisse de la réflectivité due à une interdiffusion entre les deux matériaux plus importante dans les dépôts sur verre.

La caractérisation des systèmes par diffraction X et spectroscopie d'absorption X montre que l'évolution de la microstructure du nickel et du titane est indépendante de la nature du substrat. Le nickel conserve sa phase cristalline cubique à faces centrées après irradiation. En revanche, le titane initialement hexagonal compact devient cubique à faces centrées avec une texture d'axe [111]. Cette transformation de phase a été attribuée à la formation d'un composé  $\text{TiH}$  avec une teneur en hydrogène parfois proche de 50%.

Malgré ces changements structuraux, nous avons observé après irradiation une relaxation de la contrainte moyenne dans les couches de nickel. La comparaison avec la contrainte déterminée dans des échantillons similaires, mais préparés dans un autre laboratoire, montre que l'évolution de la contrainte est liée aux conditions de dépôt. La variation de la contrainte dans les échantillons recuits étant minime par rapport à celle déterminée dans les échantillons de référence, nous concluons que l'évolution de la contrainte est due aux dégâts d'irradiation et non à la température.

Ces échantillons étant très proches des guides réels, nous pouvons étendre les résultats de cette étude aux supermiroirs réels.

**Mots-clés** : nickel

titane

guide de neutrons

supermiroirs

irradiation aux neutrons

réflectivité de neutrons

détermination de contraintes par diffraction de rayons X